THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard LOEGEL

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE, TRANSITIONS MAGNÉTIQUES ET PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT D'ALLIAGES DE MÉTAUX NOBLES ET DE MÉTAUX DE TRANSITION

Soutenue le 6 juin 1974 devant la Commission d'Examen

MM. F. GAUTIER	Président
J. FRIEDEL	Examinateur
C. ROBERT	Examinateur
R. TOURNIER	Examinateur

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard LOEGEL

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE, TRANSITIONS MAGNÉTIQUES ET PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT D'ALLIAGES DE MÉTAUX NOBLES ET DE MÉTAUX DE TRANSITION

Soutenue le 6 juin 1974 devant la Commission d'Examen

MM.	F. GAUTIER	Président
	J. FRIEDEL	Examinateur
	C. ROBERT	Examinateur
	R. TOURNIER	Examinateur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE
LOUIS PASTEUR

Edition JUILLET 1973

Président	:	Professeur G. OURISSON
Vice-Présidents	:	Professeur A. CHAUMONT
		Professeur G. LAUSTRIAT
Secrétaire Général	:	G. KIEHL

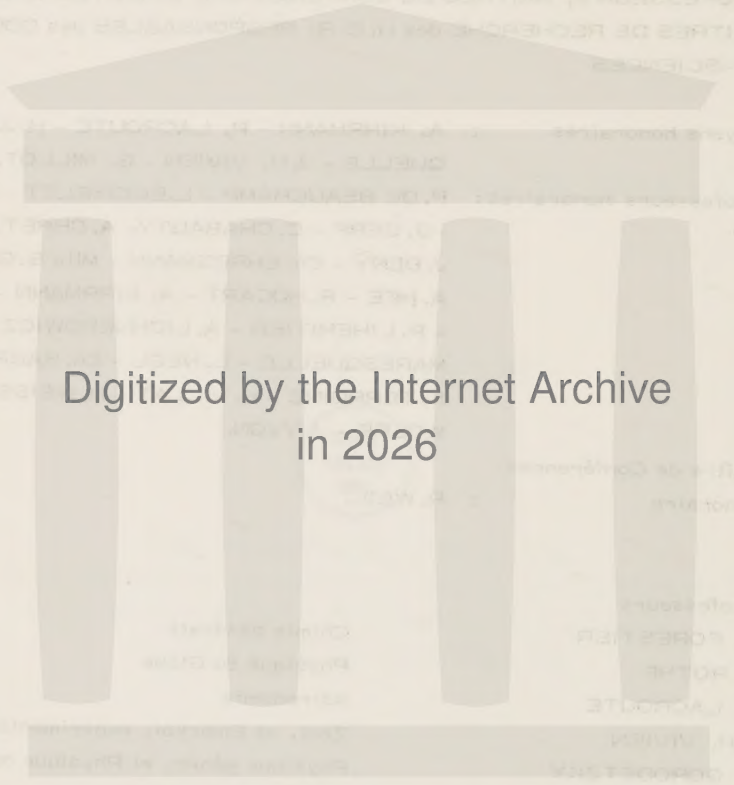
PROFESSEURS, MAITRES DE CONFERENCES, DIRECTEURS et MAITRES DE RECHERCHE des U. E. R. RESPONSABLES des DOCTORATS ES-SCIENCES

Doyens honoraires : A. KIRRMANN - P. LACROUTE - H. J. MARESQUELLE - J. H. VIVIEN - G. MILLOT.

Professeurs honoraires : P. DE BEAUCHAMP - L. BOISSELET - H. CARTAN - G. CERF - C. CHABAUTY - A. CHRETIEN - J. DENY - Ch. EHRESMANN - Mlle S. GILLET - A. HEE - R. HOCART - A. KIRRMANN - G. LEMEE - P. L'HERITIER - A. LICHNEROWICZ - H. J. MARESQUELLE - L. NEEL - Ch. SADRON - F. TERROINE - H. VILLAT - H. WEISS - Et. WOLFF - J. YVON.

Maître de Conférences honoraire : R. WEIL.

Professeurs	
H. FORESTIER	Chimie générale
J. ROTHE	Physique du Globe
P. LACROUTE	Astronomie
J. H. VIVIEN	Zool. et Embryol. expérimentales
S. GORODETZKY	Physique génér. et Physique nucl.
L. SACKMANN	Mécanique des Fluides
J. BYE	Chimie Physique
M. PEREY	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	Biologie générale
H. BENOIT	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	Physique génér. et Physique corpus.
G. MILLOT	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	Physique du Globe



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548025_0003

H. SAUCIER	Minéralogie
R. ROHMER	Chimie minérale
A. GAGNIEU	Botanique
F. STUTINSKY	Physiologie générale
B. WURTZ	Chimie biologique
J. BRENET	Electrochimie
J.P. EBEL	Chimie biologique
G. OURISSON	Chimie
A. COCHE	Physique nucléaire
R. CERF	Physique générale
J. FRENKEL	Mathématiques
A. DELUZARCHE	Chimie
R. ARMBRUSTER	Physique
A. ROCHE	Physique du Globe
L. HIRTH	Microbiologie
A. FUCHS	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	Physique
P. MIALHE	Physiologie animale
D. MAGNAC	Physique
M. DAUNE	Biophysique
J.P. ADLOFF	Chimie nucléaire
D. BERNARD	Méthode mathémat; de la Physique
E. DANIEL	Physique expérimentale
P. CHEVALIER	Physique
G. REEB	Topologie
J. WUCHER	Physique
M. BRINI	Chimie
H. DURANTON	Botanique
R. WEISS	Chimie
P. FEDERLIN	Chimie
J.P. SCHWING	Chimie
M. SIESKIND	Physique
G. MONSONEGO	Physique théorique
C. WIPPLER	Physicoch. des Hts Polymères indus.
G. WEILL	Physique
A. CLAUSS	Chimie
E. FOLLENIUS	Zoologie

J. LUCAS	Géologie
J. J. THIEBOLD	Biologie animale
G. GLAESER	Mathématiques
J. H. WEIL	Chimie biologique
D. FOATA	Mathématiques
X. FERNIQUE	Mathématiques
F. GAUTIER	Physique
V. AVANISSIAN	Analyse supérieure
F. LACROUTE	Biologie végétale
J. P. EBERHART	Minéralogie
J. M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
F. BECKER	Physique mathématique
Fr. SCHALLER	Biologie générale
Fr. GAULT	Chimie organique
M. GOUNOT	Botanique
J. DEHAND	Chimie minérale
C. GODBILLON	Mathématiques
J. ROUX	Botanique
R. VOLTZ	Physique théorique
A. MICHARD	Géologie
J. J. RIEHL	Chimie
R. GERARD	Mathématiques
M. DAIRE	Chimie Phys. ind. et Sc. des Matériaux
G DUNOYER DE SEGONZAC	Géologie
J. P. JOUANOLOU	Mathématiques
Cl. DELLACHERIE	Mathématiques
Ph. RICHARD	Physiologie animale
J. FARAUD	Mathématiques
J. P. RAMIS	Mathématiques Générales

Professeurs Associés

A. BANDERET (E. A. H. P.) - H. HAKEN (Phys.) - L. LEITE-LOPEZ (Phys.)
- R. MILNE (Microbiologie)

Professeurs Conventionnés

H. DELLMANN (Physiol.) - V. HOENIG (Méd.)

Maîtres de Conférences et Chargés d'Enseignement

M. GROSMANN	Physique
Ph. ROPARTZ	Psycho-Physiologie
G. SOLLADIE	Chimie organique
P. BENVENISTE	Physiologie végétale
R. FEIDT	Mécanique des Fluides
D. VIAUD	Mathématiques
R. KIRSCH	Zoologie
J. SOMMER	Chimie appliquée
A. HINSCHBERGER	Chimie Physique
J. BROSSAS	Chimie macromoléculaire
M. LEROY	Chimie
C. PESKINE	Mathématiques

Maître de Conférences adjoint

J. SITTLER	Géologie

Maître de Conférences associés

P. FELLNER	Biochimie
R. SMYTHE	Mathématiques

Professeurs et Maîtres de Conférences du C. U. H. R.

P. TAGLANG	Physique
J. P. DONNET	Chimie Physique
R. WEY	Chimie
G. SUTTER	Physique électronique
H. DANAN	Physique
J. STREITH	Chimie
J. MARTINET	Mathématiques
C. SCHIFFMANN	Mathématiques
J. FAURE	Chimie Physique
Fr. SCHMITT	Physique
Chr. WINTER	Physique
A. JAEGLE	Physique
A. KALT	Chimie Physique
R. LUTZ	Mathématiques

Professeurs et Maîtres de Conférences des I.U.T.

Strasbourg

Ch. TANIELLIAN	Chimie
M. GROSS	Chimie

Mulhouse

G. PERNY	Physique Appliquée
R. MANQUENOUILLE	Mathématiques Appliquées
G. METZGER	Electronique
B. LAVILLE St-MARTIN	Physique Appliquée
R. STEIN	Physique Electronique

Directeurs et Maî tres de Recherche

P. BOUVEROT	DR	Physiol. respiratoire
P. DEJOURS	DR	Physiol. respiratoire
A. KNIPPER	DR	Phys. nucl. et corpus.
A. KOVACS	DR	Physicochim. macromol.
J. MARCHAL	DR	Physicochim. macromol.
A. J.P. MEYER	DR	Physique
J. MEYER	DR	Botanique
S. NIKITINE	DR	Physique
A. PETROVIC	DR	Médecine
P. REMPP	DR	Physicochim. Macromol.
A. SKOULIOS	DR	Physicochim. Macromol.
R. WEIL	DR	Minéralogie
F. BECK	MR	Physique nucléaire
J.F. BIELLMANN	MR	Chimie
M. BONHOMME	MR	Géologie
H. BRAUN	MR	Physique corpusculaire
M. CHAMPAGNE	MR	Biophysique
J.P. COFFIN	MR	Phys. nucl. et corpus.
A. CORET	MR	Physique
M. CROISSIAUX	MR	Physique nucléaire
J. DOUBINGER	MR	Géologie
S. EL KOMOSS	MR	Physique

J.P. VON ELLER	MR	Géologie
E. FRANTA	MR	Physicochimie molécul.
J.M. FRIEDT	MR	Physicoch. atom.-ionique
A. FRIDMANN	MR	Physique corpusculaire
J.B. GRUN	MR	Physique
G. KAUFFMANN	MR	Chimie
A. LLORET	MR	Physique corpusculaire
C. MIALHE	MR	Physiologie
Th. MULLER	MR	Physique
G. MUNSCHY	MR	Physique
M. NAUCIEL BLOCH	MR	Physique des Solides
M. PATY	MR	Physique corpusculaire
P. PFIRSCH	MR	Botanique
A. PORTE	MR	Physiologie
J. POUYET	MR	Biophysique
J. RINGEISEN	MR	Physique
F. SCHEIBLING	MR	Spectrométrie nucléaire
P. SIFFERT	MR	Phys. rayon. et Electron. nucl.
Cl. SITTLER	MR	Géologie
M. SUFFERT	MR	Basses Energies
R. VAROQUI	MR	Physicoch. macromoléculaire
A. VEILLARD	MR	Chimie
G. WALTER	MR	Phys. rayon. et Electron. nucléaire
J.P. WENIGER	MR	Zoologie
J. WITZ	MR	Biologie cellulaire
R. WOLFF	MR	Chimie
R. ZANA	MR	Physicoch. macromoléculaire

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de structure électronique des solides (équipe de recherche associée au C N R S n°100).

Je tiens a exprimer ma profonde reconnaissance et mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur F. Gautier, qui m'a guidé et encouragé tout au long de ce travail et qui a contribué pour une large part à l'interprétation des résultats expérimentaux.

Je remercie Monsieur le Professeur C. Robert, qui m'a fait bénéficier de son expérience et dont j'ai pu apprécier critiques et conseils.

Je remercie Monsieur le Professeur J. Friedel qui me fait l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur R. Tournier, Directeur de recherche au C N R S, pour ses suggestions et ses critiques, et qui a bien voulu accepter de faire partie de ce jury.

Je remercie les Docteurs J.Souletie et O. Teixeira qui m'ont fait connaître les résultats de certains de leurs travaux en cours.

Je remercie les Docteurs O. Laborde et P. Radhakrishna, qui ont réalisé les mesures de résistivité à très basse température et qui m'ont permis d'inclure ces résultats dans le présent travail.

Je remercie Monsieur J. M. Friedt, Maître de recherche au C N R S, à qui je doit l'étude par résonance Mössbauer sur certains alliages.

Je remercie tous mes collègues de ce laboratoire, qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail, et plus particulièrement le Docteur A. Amamou qui a réalisé, pour l'essentiel, les mesures de susceptibilité, le Docteur M. C. Cadeville qui m'a permis d'inclure dans ce travail les résultats concernant les pouvoirs thermoélectriques de certains alliages, Madame M. F. Lapierre qui s'est chargée des traitements thermiques et des analyses chimiques. Mes remerciements vont également à Messieurs P. Cheviron, G. Kaul et G. Wurtz, dont la collaboration m'a été précieuse.

Je remercie mon épouse qui a assuré avec le plus grand soin la frappe du manuscrit et Monsieur R. Bernet qui s'est aimablement chargé de l'impression.

STRUCTURE ELECTRONIQUE, TRANSITIONS MAGNETIQUES ET PROPRIETES DE TRANSPORT D'ALLIAGES DE METAUX NOBLES ET DE METAUX DE TRANSITION

INTRODUCTION

Ce travail présente les résultats d'une étude expérimentale de la structure électronique d'alliages dilués et concentrés de métaux nobles et de métaux de transition. Cette étude a essentiellement porté sur les propriétés de transport (résistivité et magnétorésistance) et les propriétés magnétiques (aimantation à saturation). Après avoir porté notre attention sur les écarts à la loi de Matthiessen dans les alliages dilués à base de cuivre et de cobalt, nous étudions plus spécialement les propriétés de transport dans les alliages concentrés à base de nickel au voisinage de la transition magnétique: cette partie est la plus importante de ce travail; elle montre le rôle essentiel joué par les inhomogénéités magnétiques dans de nombreuses propriétés physiques.

L'étude de la résistivité d'alliages dilués à base de cuivre montre qu'il n'apparaît pas une loi de variation bien définie en fonction de la température, en raison de l'apparition de processus "U" et de l'existence simultanée de plusieurs processus de diffusion; qualitativement, seul le maximum observé dans les écarts à la loi de Matthiessen apparaît comme étant caractéristique de la matrice, et une contribution due aux fluctuations de spin caractérise la présence d'impuretés presque magnétiques (chapitre III)

Dans le cas d'une matrice ferromagnétique, l'existence de plusieurs bandes, conduisant le courant en parallèle, est à l'origine de très importantes contributions à la résistivité. Ces contributions sont dominantes, et de ce fait, une etude quantitative de la conductibilité à plusieurs bandes a pu être réalisée dans les alliages dilués à base de cobalt: l'analyse détaillée de la variation de la résistivité en fonction de la température a permis une évaluation quantitative de la résistivité de chaque bande et du terme de mélange de spin dans le cobalt pur (chapitre IV)

Lorsque la concentration en impuretés de transition non ferromagnétiques, dans une matrice ferromagnétique, est augmentée dans des proportions considérables, on atteint la région de transition entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique. L'étude des propriétés de transport et des propriétés magnétiques d'alliages concentrés à base de nickel montre que, dans la région de transition magnétique, la contribution majeure à la résistivité électrique résulte de la présence d'inhomogénéités magnétiques dont nous mettons en évidence les

caractéristiques ; nous montrons qu'en fait les mesures de résistivité constituent un test pour la présence d'une transition entre un état ferromagnétique fort et un état ferromagnétique faible ou entre un état ferromagnétique et un état paramagnétique (chapitre V).

Enfin les premiers résultats obtenus en ce qui concerne les propriétés de transport et les propriétés magnétiques d'alliages concentrés dont l'élément ferromagnétique est le fer (système fer-chrome), montrent que, là encore, l'étude des propriétés de transport permet de caractériser une transition magnétique. (chapitre VI).

CHAPITRE I.

STRUCTURE ELECTRONIQUE DES METAUX ET ALLIAGES DE TRANSITION ET NOBLES.

CHAPITRE I STRUCTURE ELECTRONIQUE DES METAUX ET ALLIAGES DE TRANSITION ET NOBLES.

I - 1 Alliages paramagnétiques

1.1 Perturbation due à l'introduction d'une impureté dans un métal paramagnétique.

1.2 Apparition d'états liés virtuels dans les alliages de métaux normaux et de métaux de transition.

1.3 Etat magnétique d'une impureté isolée.

I - 2 Structure de bandes des métaux de transition. Cas des métaux ferromagnétiques.

2.1 Extension du modèle de Mott-Slater aux métaux ferromagnétiques.

2.2 L'écran dans chaque groupe de bandes de spin σ.

2.3 Ferromagnétiques forts et faibles.

2.4 Etats liés virtuels dans les alliages ferromagnétiques à base de nickel et de cobalt.

I - 3 Alliages concentrés - Transitions magnétiques.

3.1 Les modèles théoriques applicables aux alliages concentrés.

3.2 Effets d'environnement.

I - 4 Propriétés de transport.

4.1 Résistivité résiduelle.

4.2 Dépendance de la résistivité électrique avec la température.

4.3 Ecarts à la loi de Matthiessen d'origines magnétiques dans les alliages de métaux nobles ou normaux avec des impuretés de transition.

4.4 Propriétés spécifiques aux impuretés isolées et aux amas.

4.5 Ecarts à la loi de Matthiessen dans les alliages à base de métaux de transition ferromagnétiques.

4.6 Dépendance de la résistivité avec la température dans les alliages concentrés.

CHAPITRE I STRUCTURE ELECTRONIQUE DES METAUX ET ALLIAGES DE TRANSITION ET NOBLES.

La structure électronique complexe des métaux de transition a fait l'objet d'une étude intensive, tant du point de vue théorique qu'expérimental. L'interprétation de nombreuses propriétés a été rendue possible par la mise en évidence des caractéristiques particulières des électrons des bandes d étroites; celles-ci se remplissent peu à peu lorsque le numéro atomique croît à l'intérieur d'une série de transition, tandis que la bande s possède sensiblement les caractéristiques d'une bande d'électrons libres. Dans les alliages à base de métaux de transition, l'évolution de cette structure de bandes particulière,en fonction de la concentration, influe notablement sur toutes les propriétés physique et, en particulier, sur les phénomènes de transport qui dépendent fortement - même dans les alliages très dilués - de la nature et de la concentration des impuretés introduites dans la matrice. L'adjonction en quantité relativement restreinte d'atomes (solutés) dans une matrice (solvant) amène des modifications très importantes des propriétés physiques qui caractérisaient le solvant pur. De ce fait même,l'étude des alliages dilués permet d'élucider, et la structure électronique de la matrice,et l'évolution de la structure de bandes en fonction de la concentration et de la nature du soluté.

Dans ce premier chapitre introductif, nous nous limiterons à l'exposé de quelques points essentiels, nécessaires à la discussion des propriétés magnétiques et des propriétés de transport que présentent les divers alliages que nous avons étudiés.

Dans un premier temps, nous discutons l'effet de la présence d'une impureté sur la structure électronique et les propriétés magnétiques d'un métal paramagnétique (I - 1). Ensuite, nous rappelons le cas particulier des métaux de transition ferromagnétiques où l'emploi d'un modèle de Mott-Slater modifié, permet d'expliquer de nombreux résultats expérimentaux en liaison avec l'apparition d'états liés virtuels (I - 2). Puis, nous abordons le cas où l'augmentation de la concentration d'impuretés amène des interactions importantes entre celle-ci et provoquent, dans certains cas, une transition de l'état paramagnétique vers l'état ferromagnétique (I - 3). Enfin, nous discutons brièvement, dans un dernier paragraphe (I - 4) les

propriétés de transport des alliages à base de métaux nobles et de métaux de transition en relation avec leurs structures électroniques, renvoyant aux chapitres suivants pour une discussion plus détaillée de ces propriétés.

I - 1 Alliages paramagnétiques.

1.1 Perturbation due à l'introduction d'une impureté dans un métal paramagnétique.

Dans un métal pur, les électrons de conduction sont représentés par des fonctions de Bloch. L'introduction d'une impureté crée un potentiel perturbateur $V_p(r)$ et rompt la périodicité du cristal. Si l'impureté présente une différence de valence Z avec les atomes de la matrice, les électrons de la matrice forment un écran électrostatique autour de la charge supplémentaire Z. L'écran s'établit de telle sorte que la charge nucléaire de l'atome d'impureté soit neutralisée. Si le potentiel $V_p(r)$ créé par chaque impureté est faible devant le potentiel de réseau, il pourra être traité en perturbation et l'alliage peut être décrit dans ce cas par une structure de bandes où le potentiel perturbateur décale dans leur ensemble tous les niveaux d'énergie : la densité d'état $n(\mathcal{E}, c)$ correspondant à une concentration c en impuretés se déduit de la densité du métal pur $n(\mathcal{E}, o)$ sans modification de forme :

$$n(\mathcal{E}, c) = n(\mathcal{E} - c\Delta\mathcal{E}, o) \neq n(\mathcal{E}) - c\frac{\delta n(\mathcal{E}, o)}{\delta\mathcal{E}}\Delta\mathcal{E} \quad .$$

Ce schéma correspond au modèle des bandes rigides. Il suppose que dans la limite des faibles concentrations, le déplacement d'énergie est proportionnel à la concentration c. Il peut être justifié dans le cas où une méthode de perturbation au premier ordre est applicable (déplacement d'énergie $\Delta\mathcal{E}(k)$ indépendant de k), ce qui est le cas lorsque la structure de bandes peut être représentée, soit par un schéma d'électrons libres (potentiel de réseau très faible), soit par une bande non dégénérée traitée dans l'approximation des liaisons fortes.

Ces cas sont très restrictifs et, un modèle aussi simplifié ne peut fournir un accord quantitatif convenable. En fait, on observe de nombreuses déviations par rapport aux prédictions de ce modèle, plus particulièrement dans les métaux de transition en raison de l'existence de phénomènes de résonance.

I - 1.2 Apparition d'états liés virtuels dans les alliages de métaux normaux et de métaux de transition. (Friedel 1958).

Si le potentiel perturbateur $V_p(r)$ crée par chaque impureté de transition

supposée isolée est suffisamment attractif, les électrons auront tendance à se regrouper dans les orbitales d de l'impureté, créant un véritable état lié. Lorsque le potentiel devient supérieur à l'énergie du bas de la bande de conduction, l'état lié entrera en résonance avec les états étendus de cette bande de conduction. Cette résonance fait que l'on n'a plus vraiment un état lié, mais un paquet d'ondes centré sur l'impureté, localisé en énergie autour de l'énergie ε_l et spatialement autour de l'impureté. Le pic de densité d'états associé à cet état est caractérisé par une largeur Δ et la variation de densité d'états peut être représentée en première approximation par une Lorentzienne :

$$\delta n(\varepsilon) = \frac{\Delta}{(\varepsilon - \varepsilon_l)^2 + \Delta^2} \quad \frac{2(2l+1)}{\pi}$$

La largeur de l'état lié virtuel ainsi créé est donnée en fonction de la densité d'états s au niveau de Fermi (Anderson, 1961)
et de l'hybridation entre fonctions s et d de l'impureté lorsque l'on néglige l'hybridation s - d due à la matrice (Riedinger 1970, 1971) :

$$\Delta = \pi \left| V_{sd} \right|^2 n_s(\varepsilon_F)$$

Ce pic de densité d'états contient approximativement $2(2l+1) = 10$ états et son acuité décroît lorsque le potentiel devient moins attractif ; lorsque le potentiel devient de plus en plus attractif, la position ε_l tend vers l'énergie du bas de bande de conduction et la largeur Δ tend vers zéro. Physiquement, ne sont intéressants que les états suffisamment localisés : ce sont les états "d" et "f" associés respectivement aux éléments de transition et aux terres rares.

Quand l'état lié virtuel passe au niveau de Fermi, toutes les propriétés physiques dépendant directement de la densité d'états sont fortement affectées. Si l'on suppose que la densité d'états $\delta n(\varepsilon)$ est une lorentzienne au voisinage de $\varepsilon = \varepsilon_l$, une estimation de la position et de la largeur de l'état lié virtuel (Friedel 1958, Riedinger 1970) peut être faite à l'aide de mesures de chaleur spécifique, de résistivité électrique, de pouvoir thermoélectrique et de susceptibilité. Les propriétés de transport sont discutées dans le paragraphe I - 4, en liaison avec l'existence des états liés virtuels.

I - 1.3 Etat magnétique d'une impureté isolée.

Si l'on peut négliger tout effet des interactions électrons-électrons, la susceptibilité est principalement due aux termes de Pauli et de Van Vleck, et est pratiquement indépendante de la température : l'impureté dissoute en faible quantité dans une matrice est alors dite non magnétique. Si, au contraire, les interactions électrons-électrons sont très fortes, la susceptibilité varie fortement avec la température (loi de Curie $\chi = C/T$) et l'impureté est dite magnétique.

En fait, une distinction aussi catégorique n'apparaît ni dans l'aspect théorique, ni dans l'aspect expérimental. D'un point de vue expérimental, la transition de l'état magnétique vers l'état non magnétique se fera de façon progressive (fig. p. 8 et 9): qualitativement, une impureté aura un caractère magnétique marqué lorsque la susceptibilité variera fortement dans le domaine de température étudié. D'une façon générale, l'évolution de la susceptibilité en fonctionde la température fait apparaître une température caractéristique Θ, qui sépare cette variation en deux domaines : lorsque la température est telle que $T \ll \Theta$, la susceptibilité sera principalement une susceptibilité de Pauli augmentée par échange. Si, au contraire, $T \gg \Theta$, on observera effectivement un comportement de la susceptibilité du type Curie-Weiss : $\chi = C/T + \Theta$. Il s'en suit que la nature magnétique ou non magnétique d'une impureté dépend de la position du domaine de mesure en température, par rapport à la température caractéristique.

D'un point de vue théorique la distinction entre état magnétique et non magnétique n'est nette que dans l'approximation de Hartree-Fock : si, dans cette approximation, le gain d'énergie d'échange, obtenu en créant un moment magnétique, est plus grand que l'accroissement d'énergie cinétique, l'état magnétique est stable. En fait, un traitement théorique simple n'existe que dans les deux cas limites où les interactions électrons-électrons sont, soit très fortes (modèle d'échange s-d), soit très faibles (modèle des fluctuations de spin localisées), et la solution de chaque modèle n'est valable que dans un domaine de température limité là encore, soit inférieurement, soit supérieurement, par une température caractéristique. Le domaine de validité du modèle d'échange s-d est limité inférieurement par la température de Kondo T_K, alors que le domaine de validité du modèle de fluctuations de spin est limité supérieurement par la température de fluctuations de spin Θ_{sf}. Rappellons brièvement les hypothèses et les résultats de ces deux modèles en ce qui concerne la susceptibilité.

a) Modèle d'échange s-d. L'hamiltonien d'interaction se met, dans ce modèle, sous la forme $H_{ech} = -J \vec{S} \vec{s}$, où $\vec{S}$ et $\vec{s}$ désignent respectivement les spins de l'impureté etdes électrons de conduction. Ce modèle peut être justifié dans la limite des interactions électrons-électrons fortes ($\Delta/U \to 0$, Δ largeur de l'état lié virtuel de l'impureté, U énergie d'interaction coulombienne intra-atomique) et dans le cadre du modèle d'Anderson (1961) : l'intégrale d'échange J s'exprime explicitement en fonction de U, de la largeur Δ et de la position ε_l du niveau virtuel de l'impureté (Schrieffer and Wolff 1966). Dans un tel modèle, en l'absence d'interactions s-d, la susceptibilité magnétique du spin S suit une loi de Curie ($\chi^{(1)}(T) = 4\mu_B^2 S(S+1)/3k_B T$); en tenant compte de l'interaction s-d, il est possible d'obtenir un développement de la susceptibilité en puissances successives de T/T_K, où $T_K = D \exp Jn(\varepsilon_F)/2$. Si l'on tient compte du terme à l'ordre le plus bas dans l'hamiltonien d'échange, un terme correctif $\chi^{(2)}$ apparaît dans l'expression de la susceptibilité :

$$\chi = \chi^{(1)}(T) + \chi^{(2)}(T) = \chi^{(1)}(T) \left[1 + 4(Jn(\varepsilon_F))^2 \mathrm{Log}(k_B T/D) \right]$$

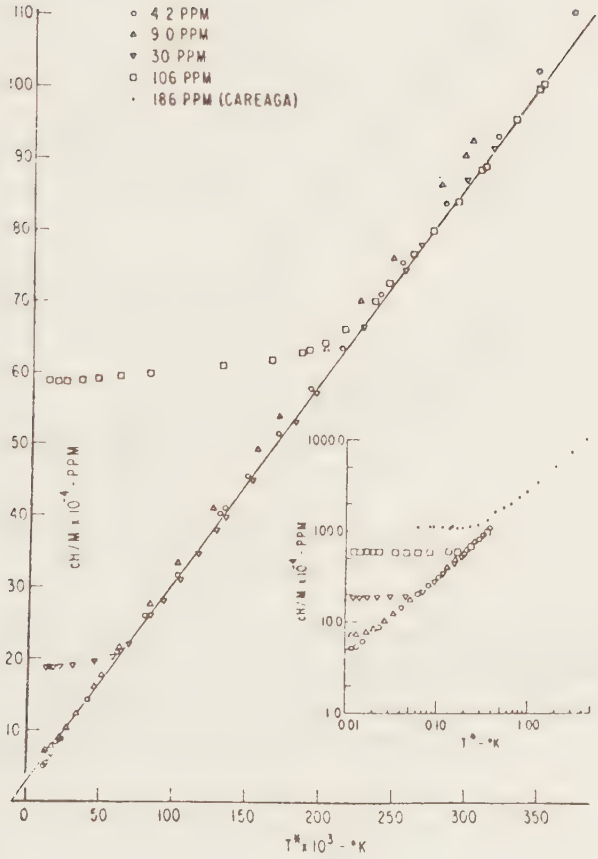
Cette expression rend correctement compte des résultats expérimentaux pour des températures supérieures à la température de Kondo T_K ($T >> T_K$). Par contre, il est difficile d'obtenir, dans ce modèle , une expression de la susceptibilité pour les basses températures ($T << T_K$). Différentes approches ont été tentées; ainsi un calcul récent de Götze et Schlottmann (1974) permet un traitement correct de la susceptibilité dans un domaine de température du même ordre de grandeur que la température caractéristique ($T \neq T_K$) tout en fournissant une valeur finie de la susceptibilité à basse température ($T << T_K$).

b) Modèle de fluctuations de spin. Le modèle de fluctuations de spin, justifié lorsque les interactions électrons-électrons sont faibles, permet un traitement théorique aisé pour les basses températures ($T << \Theta_{sf}$). Lorsque les interactions d'échanges sur les sites de la matrice sont négligeables, ce qui est le cas lorsqu'une impureté de transition est dissoute dans un métal noble, l'expression de la susceptibilité basse température se met sous la forme $\chi = \chi^\circ / 1 - U\chi^\circ$, où χ° désigne la susceptibilité sans interaction et U représente l'interaction coulombienne intra-atomique sur les sites d'impuretés ; la température de fluctuation de spin est définie par :

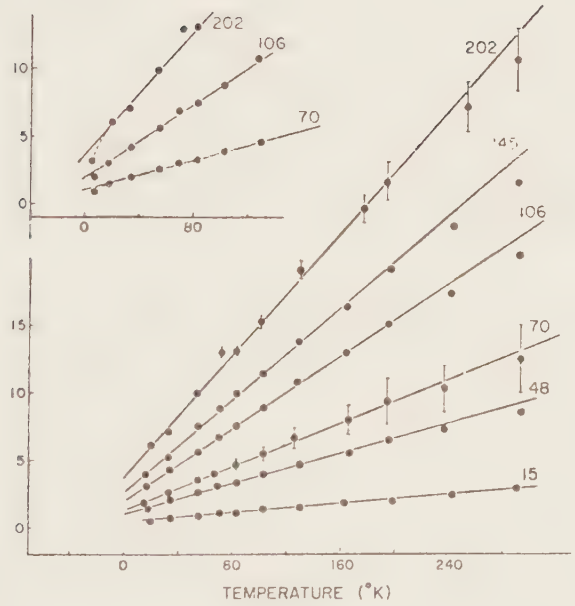
$$k_B \Theta_{sf} = \frac{1 - U\chi^\circ}{n_d(\varepsilon_F)\, U\chi^\circ}$$

Dans le cas d'une impureté presque magnétique $UX^{\circ} \# 1$, et la température de fluctuation de spin Θ_{sf} tend vers zéro.

Lorsqu'une impureté de transition est dissoute dans un métal de transition, ce modèle peut aussi tenir compte du fait que l'interaction coulombienne intra-atomique est différente sur le site d'une impureté ($U = \overline{U} + \Delta U$) et sur le site de la matrice ($\overline{U}$) (interactions électrons-électrons sur les sites de la matrice non négligeables.). Les fluctuations locales de spin sur les impuretés, en réponse à un champ extérieur, sont alors augmentées par rapport à la matrice lorsque $\Delta U > 0$, et diminuées lorsque $\Delta U < 0$.



Variation du rapport cH/M en fonction de la température dans les alliages CuMn (d'après Hirschkoff et coll. Phys. Letters, 33A, 19, 1970).



Susceptibilité inverse (emu/g at)$^{-1}$, multipliée par la concentration en impuretés (fract. atom. 10^{-3}), en fonction de la température, dans les alliages CuFe (d'après Hurd, Phys. Rev. Letters, 18, 1127, 1967; les concentrations en fer sont indiquées en ppm).

I - 2 Structure de bandes des métaux de transition. Cas des métaux ferromagnétiques.

Nous résumons ici les caractéristiques de la structure de bandes des métaux de transition, dont de nombreuses propriétés physiques montrent la particularité et justifient le modèle simplifié de Mott-Slater.

Les fonctions atomiques nd et (n + 1)s sont qualitativement très différentes dans les métaux de transition :

. les orbites d sont spatialement beaucoup moins étendues ($\neq$ 0,5 Å) que les orbites s et ont leur maximum dans une région où le potentiel de réseau est fortement attractif. Ces couches d seront donc très stables.

. à l'origine les fonctions d ont un comportement parabolique et font peu écran autour de la charge du noyau, d'où un remplissage progressif des couches d, alors que la population des états s-p reste sensiblement constante.

. lorsque l'on se déplace à l'intérieur d'une même série de transition (Ti $\longrightarrow$ Ni), le potentiel devient de plus en plus attractif, rendant les couches d de plus en plus stables, tout en diminuant leur extension.

. si l'on se déplace d'une série à l'autre (Ni $\longrightarrow$ Pd $\longrightarrow$ Pt) les fonctions d'onde deviennent de plus en plus étendues et de moins en moins stables.

La structure de bandes d'un métal de transition peut alors être représentée dans le modèle de Mott-Slater :

. un ensemble de cinq bandes d étroites bien représentées par un calcul de liaisons fortes dont la largeur est de l'ordre de l'électron-volt et qui deviennent de plus en plus stables et de moins en moins étendues lorsque l'on décrit une série (du titane au nickel). Dans les métaux nobles, la bande d est complètement pleine (Cu, Ag, Au).

. une bande s large, comparable aux bandes s-p des métaux normaux, l'hybridation s-d étant traitée comme une perturbation.

Ce modèle de structure de bandes a reçu de nombreuses confirmations expérimentales fournies par les propriétés magnétiques, optiques et les propriétés de transport(pour une revue détaillée, voir Gautier, 1973).

Qualitativement, la structure de bandes est la même pour tous les éléments de transition et leurs alliages dilués si l'on admet le modèle des bandes rigides ; dans ce cas, le remplissage de cette structure de bandes, ainsi que la densité d'états $n(\mathcal{E})$, est seulement fonction de la concentration électronique. Des déviations importantes par rapport au modèle de bandes rigides seront observées essentiellement lors de l'apparition d'états résonants (états liés virtuels).

I - 2.1 Extension du modèle de Mott-Slater aux métaux ferromagnétiques.

L'interaction d'échange, associée à la très importante densité d'états d au niveau de Fermi, se traduit par une augmentation de la susceptibilité paramagnétique (augmentation de la susceptibilité par échange). Lorsque cet effet d'échange atteint une valeur critique, la susceptibilité devient infinie : on peut alors observer une transition de l'état paramagnétique vers l'état ferromagnétique lorsque ce dernier est le plus stable.

Une aimantation apparaît dans un modèle de structure de bandes lorsque les directions de spin ↑ et ↓ ne sont pas équivalentes, ce qui est le cas lorsque les électrons sont soumis à un potentiel de réseau dépendant du spin. Le niveau de Fermi (potentiel chimique) est le même pour les deux directions de spin ; mais, dans le modèle le plus simple qui est une extension du schéma de Mott-Slater (négligeant l'hybridation s-d dans le cas d'un système ferromagnétique), les bandes d_σ ($\sigma = \downarrow$ ou $\uparrow$) sont décalées d'une quantité constante ΔE_d proportionnelle à l'aimantation :

$$\Delta E_d = J(n_\uparrow - n_\downarrow)$$

J est une intégrale d'échange effective de l'ordre d'un électron-volt. La structure de bandes se composera donc pour un ferromagnétique de deux groupes de 5 bandes $d_\uparrow$ et $d_\downarrow$ identiques, décalées l'une par rapport à l'autre en énergie d'une grandeur ΔE_d, chevauchant deux bandes s décalées de la quantité ΔE_s. La valeur moyenne de l'énergie d'interaction électrons-électrons est beaucoup plus faible pour les électrons s que pour les électrons d, ($\Delta E_s \ll \Delta E_d$).

I - 2.2 L'écran dans chaque groupe de bandes de spin σ.

Si l'on néglige les effets de couplage spin-orbite, la composante du spin selon la direction d'aimantation est un bon nombre quantique et dans le schéma de Mott-Slater étendu aux ferromagnétiques, le métal est caractérisé par deux groupes de bandes correspondant aux états de spin ↑ et ↓. L'aimantation de chaque cellule atomique de la matrice μ_m résulte de l'occupation inégale des états des deux sous-bandes σ.

L'étude de la variation du moment magnétique moyen par atome, $\bar{\mu}(c)$

d'un alliage dans la limite diluée ($c \to o$) permet de déterminer le nombre d'états déplacés par une impureté, Z_{σ}, dans chaque sous-bande de spin σ.

En effet, $\bar{\mu}(c)$ est donnée pour des impuretés sans interaction entre elles par la relation :

$$\bar{\mu}(c) = \mu_m + c\,\mu_B(Z_{\uparrow} - Z_{\downarrow})$$

et la différence de valence Z entre l'impureté et la matrice doit de plus, satisfaire à la règle de Friedel :

$$Z = Z_{\uparrow} + Z_{\downarrow}$$

I - 2. 3 Ferromagnétiques forts et faibles.

Dans le métal pur, le ferromagnétisme sera de type fort lorsque les bandes de spin ↑ sont remplies : c'est le cas du cobalt et du nickel où il n'y a aucune compensation entre les états de spins ↑ et ↓. Au contraire, le ferromagnétisme sera dit faible lorsqu'une compensation partielle des états de spin ↑ et ↓ existe: c'est le cas du fer où la densité d'états d ↑ est alors non nulle au niveau de Fermi.

Dans les alliages dilués à base de métaux de transition ferromagnétiques forts, $Z_{\uparrow}$ est aussi approximativement nulle pour de petites valeurs de $|Z|$ et la variation d'aimantation en fonction de la concentration est donnée par:

$$\bar{\mu}(c) = \mu_m - Z\mu_B c \qquad (Z_{\uparrow} = 0,\ Z_{\downarrow} = Z)$$

Les bandes d ↑ étant pleines, la charge d'écran y est nulle puisqu' aucune perturbation localisée ne peut en modifier la densité électronique. Classiquement, il est d'usage de représenter l'aimantation à saturation en fonction du nombre atomique moyen (concentration électronique) $\bar{Z}$: $\bar{Z} = Z_m + Zc$, où Z_m est le nombre atomique de la matrice:

$$\bar{\mu}(c) = \mu - \bar{Z}\mu_B \qquad \text{avec } \mu = \mu_m + Z_m\mu_B$$

La courbe de Slater-Pauling correspond à la représentation graphique de la loi $\bar{\mu}(c) = f(\bar{Z})$.

La courbe de Slater-Pauling est en accord avec le modèle des bandes rigides appliqué à un ferromagnétique fort dont l'aimantation provient prin-

cipalement des électrons d. Les Z électrons supplémentaires de l'impureté sont essentiellement introduits dans la bande d↓ parce que la densité d'etats correspondante $n_d(\varepsilon_F)$ est beaucoup plus grande que la densité d'états s $n_s(\varepsilon_F)$. Rappelons que les nombres d'états déplacés dans les bandes s et d sont en effet donnés dans une méthode de perturbation par:

$$Z_j = -n_j(\varepsilon_F)\Delta\varepsilon_j \qquad (j = s, d)$$

où $\Delta\varepsilon_j$ représente la valeur moyenne d'un élément de matrice diagonal du potentiel perturbateur entre fonctions d'onde ; si $\Delta\varepsilon_s \neq \Delta\varepsilon_d$, les nombres d'états Z_s et Z_d sont dans le rapport des densités d'états et l'écran se fait principalement dans la bande d ($n_s(\varepsilon_F) \ll n_d(\varepsilon_F)$).

1 - 2.4 Etats liés virtuels dans les alliages ferromagnétiques à base de nickel et de cobalt.

A l'exception de quelques alliages, tels que Ni Co, Co Ni, Ni Fe, les alliages à base de nickel et de cobalt avec d'autres éléments de transition présentent des propriétés physiques telles qu'il est nécessaire d'admettre des valeurs de $Z_\uparrow$ non nulles : ainsi, l'aimantation ne suit plus la courbe de Slater-Pauling et les mesures de diffusions neutroniques montrent une grande extension spatiale de la perturbation magnétique autour de l'impureté Low 1969, Cable et Hicks 1970).

Les valeurs de $Z_\uparrow \neq 0$ ne peuvent être expliquées que si des états d↑ initialement occupés dans le métal pur ne le sont plus dans l'alliage. Ces états d'énergie $\varepsilon_d > \varepsilon_F$ ne peuvent être introduits que par l'impureté et restent donc localisés autour de celle-ci. Ces états d↑ entrent en résonance avec les états étendus s↑ et forment avec ceux-ci un état lié virtuel, analogues à ceux qui ont déjà été décrits pour les alliages à base de métaux normaux (cf. 1 - 1.2).

L'apparition de l'état lié virtuel entraîne une augmentation de la charge déplacée dans la bande ↑ ($0 < |Z_\uparrow| < 5$) qui est non seulement fonction de la différence de valence Z, mais aussi de la série dont l'impureté fait partie. En effet, les états d sont d'autant moins stables, pour une valence déterminée, que l'élément est plus lourd ; un état lié virtuel apparaîtra donc le plus facilement lorsque l'impureté fait partie de la troisième série de transition, ce qui est vérifié expérimentalement, aussi bien dans les alliages dilués à base de nickel que de cobalt (Durand 1969, Durand et Gautier 1970).

I - 3. Alliages concentrés - transitions magnétiques.

Lorsque la concentration d'impuretés augmente, celles-ci ne peuvent plus être considérées comme isolées et ce sont alors les interactions entre impuretés qui déterminent pour l'essentiel les propriétés physiques. Lorsque l'un des éléments A constituant l'alliage binaire est un ferromagnétique, les interactions d'échange seront suffisamment importantes pour provoquer l'apparition du ferromagnétisme dans l'alliage pour une concentration de l'élément non ferromagnétique B inférieure à une valeur critique c_{crit}. Par ailleurs, les alliages concentrés ne peuvent plus être considérés comme homogènes en raison des fluctuations spatiales de l'environnement, la nature magnétique d'un atome dépendant fortement de celui-ci (Jaccarino and Walker 1965, Perrier et coll. 1970).

Le but de ce paragraphe est d'exposer brièvement les particularités présentées par les alliages concentrés en raison de l'importance de la dépendance du magnétisme avec l'environnement local et de discuter des théories pouvant en rendre compte.

I - 3. 1 Les modèles théoriques applicables aux alliages concentrés.

Un modèle de bandes rigides tel que celui du cristal virtuel peut être appliqué dans certaines limites aux alliages concentrés du type $A_{1-c}B_c$: l'énergie sur un site du milieu moyen est donnée par $\bar{\varepsilon} = (1 - c)\,\varepsilon_A + c\,\varepsilon_B$ où ε_A est l'énergie d'un atome A et ε_B celle d'un atome B. Le modèle du cristal virtuel prédit une variation parabolique de la résistivité résiduelle en fonction de la concentration c : $\rho(0) = K \times c(1 - c)$ où K est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi. Cette loi (loi de Nordheim) est approximativement vérifiée dans le cas d'alliages dont les deux constituants ont des structures électroniques très similaires (Ag-Au, Pd-Pt, Ni-Co). Cependant, dans un tel modèle, les résultats n'ont de signification physique que si $\varepsilon_A - \varepsilon_B$ est très petit, ce qui n'est pas le cas pour la plupart des alliages concentrés.

Dans l'état actuel de la théorie, c'est la méthode du potentiel cohérent (CPA) qui constitue le moyen d'analyse le plus intéressant. L'alliage comporte deux types de sites A et B différents, mais tous les sites A sont supposés équivalents entre eux, et il en est de même de tous les sites B.

On peut alors déterminer des densités d'états partielles pour les différents types d'atomes ; si les éléments A et B possèdent chacun un pic de densité d'états lorsqu'ils sont purs, les deux pics étant suffisamment séparés en énergie, la densité d'états de l'alliage conservera deux pics bien séparés ; ceci constitue une différence fondamentale avec des théories du type bandes rigides. Un calcul CPA fait par Hasegawa et Kanamori (1971, 1972a, 1972b) rend compte qualitativement des propriétés magnétiques des alliages à base de nickel et de fer.

Cependant, il est certain que la CPA a des limitations dans la mesure où elle ne peut décrire l'état magnétique d'un atome lorsque celui-ci dépend fortement de l'environnement immédiat ; l'approximation du potentiel cohérent reste une approximation à un site et sous cette forme simple, elle ne peut pas faire intervenir l'influence des fluctuations statistiques d'environnement sur les différents atomes A ou B.

I - 3.2 Effets d'environnement.

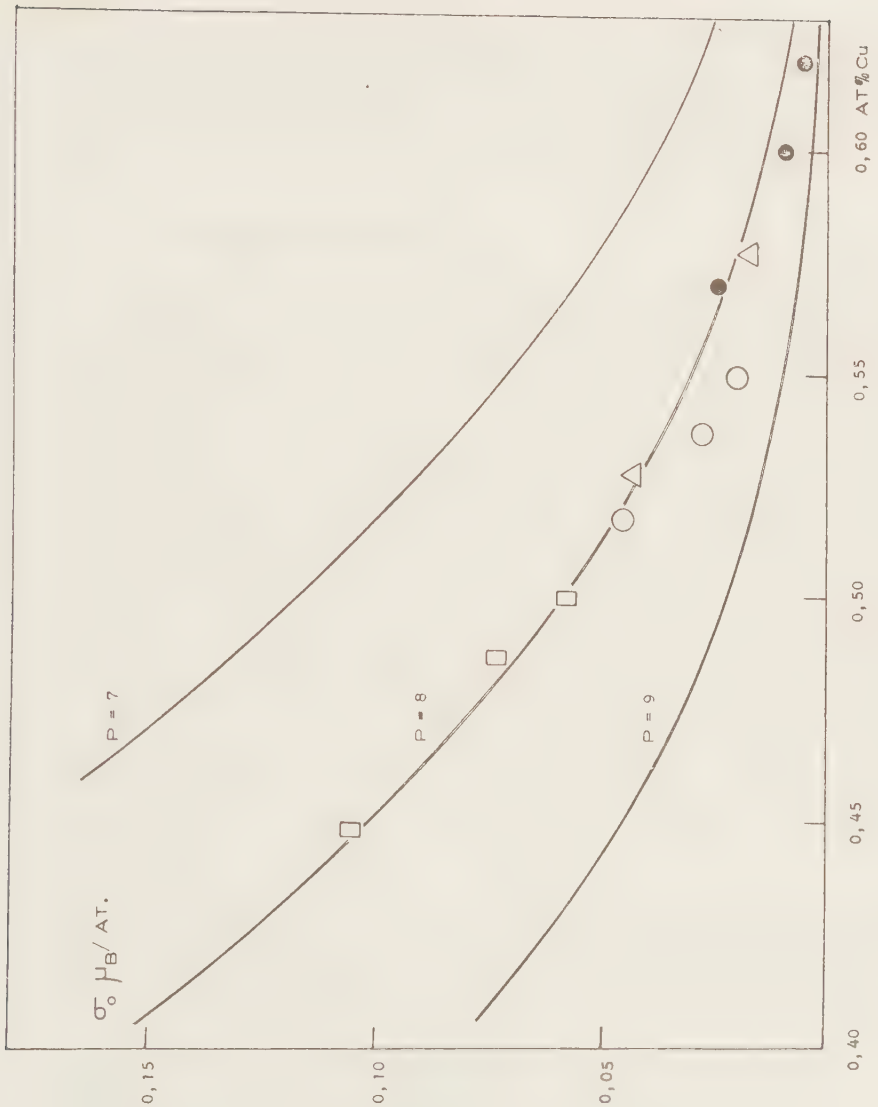
Ces effets d'environnement sont de la plus haute importance, puisque ce sont eux qui sont à l'origine de la transition entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique. Considérons à titre d'exemple, le cas d'une impureté de transition non ferromagnétique (ou d'une impureté noble) dissoute dans une matrice de nickel ou de cobalt ; elle provoque une décroissance du moment à saturation lorsque sa concentration augmente. Dans le domaine des alliages concentrés, ce moment à saturation atteint une valeur nulle pour une concentration critique c_{crit} que l'on peut évaluer par extrapolation et pour laquelle le ferromagnétisme disparaît. Ainsi, dans le système $Ni_{1-c}\,Cu_c$, l'électron fourni par chaque atome de cuivre remplit un trou dans la bande 3d au fur et à mesure que la concentration en cuivre augmente. Dans l'hypothèse où le nickel est un ferromagnétique saturé, le ferromagnétisme doit disparaître aux environs de 60 % de cuivre, ce qui est bien vérifié expérimentalement, la variation d'aimantation en fonction de la concentration en cuivre suivant la courbe de Slater-Pauling.

Cependant, dans la région critique où l'on observe une transition entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique, il existe d'importants effets d'environnement ainsi que le montrent les études de diffraction de neutrons (Low 1969). Ces effets d'environnement se traduisent par une décroissance non linéaire de l'aimantation en fonction de la concentration :

des " queues d'aimantation " ont été observées pour cette raison aussi bien dans les alliages $Ni_{1-c}Cu_c$ (Kouvel and Comly 1970) que dans d'autres systèmes tels que $Ni_{1-c}Cr_c$ (Besnus, Gottehrer and Munschy 1972), $Ni_{1-c}Rh_c$ (Muellner and Kouvel 1971) et $Ni_{1-c}V_c$ (cf. chap. V). Jaccarino et Walker (1965) ont montré qu'un très bon accord qualitatif peut être obtenu entre les variations expérimentales de l'aimantation à saturation en fonction de la concentration dans la région critique et un modèle phénoménologique admettant qu'un atome ne possède un moment dans un alliage qu'à condition de posséder un nombre minimum de premiers voisins d'un type donné.

Utilisant un tel modèle, Perrier et coll. (1970) ont mis en évidence le fait qu'un atome de nickel n'est magnétique, dans le système $Ni_{1-c}Cu_c$ qu'à condition d'être entouré par au moins huit à neuf autres atomes de nickel. Ces modèles du "tout ou rien" supposent évidemment que l'atome magnétique a un moment nul dans un environnement pauvre en atomes magnétiques et porte un moment maximum à partir d'un environnement critique. Les mesures de susceptibilité (Kouvel and Comly 1970, Amamou 1974) et de diffraction neutronique (Hicks et coll. 1969) sont en accord avec ce modèle : elles mettent en évidence des moments géants de l'ordre de $10\mu_B$ impliquant des nuages rassemblant une quinzaine d'atomes de nickel. D'autres alliages ont par la suite été reconnus comme étant très inhomogènes et cela plus particulièrement au voisinage de la transition entre l'état paramagnétique et l'état ferromagnétique.

Le modèle de Jaccarino-Walker n'est qu'une première approximation puisqu'il ne tient compte des effets d'environnement que d'une façon extrêmement simplifiée. En fait, l'atome magnétique possèdera un moment dépendant moins brutalement de l'environnement. Une méthode dérivée de l'approximation du potentiel cohérent tient compte non seulement de l'existence de deux types de sites, mais encore de l'environnement de chaque site, ainsi que des différentes configurations d'environnement possible. Cette méthode d'approximation a n sites (CPAn) permet de rendre compte de l'effet de l'environnement sur la susceptibilité dans les alliages concentrés (Brouers et coll. 1973, Gautier et coll. 1973).



Aimantation à saturation dans les alliages $Ni_{1-c}Cu_c$ comparée à la probabilité P = n qu'a un atome de nickel d'être entouré de n autres plus proches voisins de nickel. (d'après Perrier et coll.). (● Amamou and Gautier 1974).

I - 4. Propriétés de transport.

Ce paragraphe résume les résultats connus sur les propriétés de transport des alliages dilués et concentrés à base de métaux nobles et de métaux de transition. Ces propriétés sont très sensibles à la présence d'états liés virtuels dans la limite diluée et à la présence de nuages magnétiques dans la limite concentrée.

I - 4.1 Résistivité résiduelle.

Lorsque l'on dissout tous les éléments de transition de la première série dans un métal normal tel que l'aluminium, on observe un maximum de résistivité résiduelle au niveau du chrome. A ce pic de résistivité résiduelle correspond aussi un maximum du coéfficient γ de chaleur spécifique, un maximum en susceptibilité et un changement de signe du pouvoir thermoélectrique (pour des références détaillées, voir Gautier 1973). Ce comportement s'explique par la présence d'un état lié virtuel (Friedel 1958). Quand on passe progressivement par tous les éléments de la première série, depuis le titane jusqu'au nickel, les états de la couche d de l'impureté deviennent plus stables, et traversent le niveau de Fermi de la matrice normale, pour donner naissance à des états liés virtuels d. La densité d'états est maximum au niveau de Fermi lorsqu'un état lié virtuel chevauche ce dernier, d'où unmaximum pour toutes les propriétés physiques directement reliées à la densité d'états au niveau de Fermi. Dans le cas d'une matrice noble (Au, Cu), la couche d de l'impureté de transition peut être découplée en deux états d^5 de spins opposés et d'énergies différentes; on aura deux passages successifs des deux états de spins $d_\uparrow$ et $d_\downarrow$ à travers le niveau de Fermi quand on decrira une série de transition; ceux-ci donnent alors lieu à deux pics de résistivité.

Dans un métal de transition ferromagnétique enfin, ainsi qu'il a été prévu par Friedel (1958), un tel pic apparaît aussi dans la bande $d_\uparrow$ (Fert and Campbell 1968, Fert 1969, Durand 1969, Fert 1970, Durand et Gautier 1970) lorsque l'on effectue la séparationde la résistivité pour chaque direction de spin.

Dans la limite concentrée, la résistivité résiduelle de nombreux alliages obéit à une loi parabolique en fonction de la concentration, similaire à la loi de Nordheim, prévue par un modèle de bandes rigides. Il n'en est plus ainsi lorsqu'un état lié virtuel voit son remplissage très fortement modifié

avec la concentration (ELV partiellement vide dans la limite diluée) ou lorsqu'apparaît une transition entre un état ferromagnétique fort et un état ferromagnétique faible (cf. V - 2).

I - 4. 2 Dépendance de la résistivité électrique avec la température.

Les considérations précédentes ne concernaient que la résistivité des alliages à température nulle $\rho(0)$. Lorsque la température varie, de nouvelles contributions à la résistivité apparaissent ; si $\rho_m(T)$ est la résistivité de la matrice pure, nous disons que la résistivité de l'alliage $\rho(T)$ satisfait la loi de Mathiessen si celle-ci s'écrit sous la forme :

$$\rho(T) = \rho(0) + \rho_m(T)$$

En fait, une telle loi n'est satisfaite que dans des conditions très restrictives. Schématiquement, elle est valable lorsque (i) les processus de diffusion électronique participant à $\rho_m(T)$ ne sont pas modifiés par la température et sont indépendants de la diffusion électrons-impuretés(ii), la diffusion électrons-impuretés est caractérisée par un temps de relaxation indépendant de l'électron considéré sur la surface de Fermi et (iii) il n'existe qu'une seule bande de conduction. Si l'ensemble de ces hypothèses n'est pas satisfait, on observe un écart par rapport à la loi de Matthiessen défini par

$$\Delta\rho = \rho(T) - \rho_m(T) - \rho(0)$$

Nous discutons en détail les différentes origines des écarts par rapport à la loi de Matthiessen dans le chapitre III. Cependant, nous mentionnons dans la suite de ce chapitre deux origines possibles de ces écarts, qui, lorsqu'elles existent, fournissent des contributions à $\Delta\rho$ très supérieure à toute autre. Ces importantes contributions proviennent (i) de la modification de la nature magnétique de l'impureté avec la température (métaux et alliages de métaux nobles et de métaux de transition par exemple) (ii) de l'existence de plusieurs bandes de conduction dont les propriétés sont très différentes (métaux et alliages ferromagnétiques par exemple).

I - 4. 3 Ecarts par rapport à la loi de Matthiessen d'origine magnétique dans les alliages de métaux nobles ou normaux avec des impuretés de transition.

La modification de la structure électronique, crée par l'introduction d'une impureté magnétique, peut donner lieu à d'importants écarts à la loi de Matthiessen, se traduisant expérimentalement, par exemple, par l'apparition d'un minimum de résistivité.

De même que pour les susceptibilités (cf. I - 1. 3), deux traitements permettent de décrire les résultats expérimentaux : le modèle d'échange s-d et le modèle de fluctuations de spin.

Dans le modèle d'échange s-d, l'hamiltonien d'interaction H_{ech} donne lieu à une contribution à la résistivité électrique, en raison du transfert d'énergie et de quantité de mouvement qui peut avoir lieu entre le moment de spin de l'impureté et les électrons de conduction. Dans la mesure où l'interaction H_{ech} peut être traitée dans une théorie de perturbation ($T \gg T_K$), le terme du second ordre (Kondo 1964) permet d'expliquer qualitativement, pour des valeurs de J négatives, l'origine du minimum de résistivité observé dans de nombreux alliages dilués à base de métaux nobles. La résistivité électrique due aux impuretés magnétiques se met alors sous la forme

$$\rho_K(T) = C\, n(\mathcal{E}_F) \left[1 - 2Jn(\mathcal{E}_F) \operatorname{Log}(k_B T/D)\right]^{-1}$$

$$T \gg T_K = D \exp Jn(\mathcal{E}_F)/2$$

où D est de l'ordre de grandeur de l'énergie de Fermi. La divergence qui apparaît pour $T \to 0$ peut être supprimée si l'on tient compte, dans l'hamiltonien H_{ech}, de termes d'ordres supérieurs.

Cependant, aucune des tentatives faites jusqu'à présent pour étendre le modèle de Kondo au domaine $T < T_K$, n'a donné de résultats satisfaisants. Ainsi, à l'aide de la méthode des fonctions de Green, il a été possible de trouver une généralisation du champ moléculaire tenant compte des corrélations entre les mouvements des électrons de conduction et du spin de l'impureté (Hammann 1969). Les résultats obtenus sont satisfaisant pour $T \gg T_K$, mais donnent une expression non analytique de la résistivité au voisinage de T = 0°K,

en désaccord avec le comportement expérimental qui, dans de nombreux cas, est du type :

$$\rho(T) = \rho_o(1 + C^{te} T^2)$$

On obtient une telle expression dans un modèle de fluctuations de spin localisées (valable lorsque les interactions électrons-électrons sont faibles); la résistivité a été calculée dans deux cas, selon que la matrice est un métal de transition ou un métal noble.

Dans le cas d'une impureté de transition dans un métal de transition, on admet que la résistivité provient essentiellement du couplage entre électrons s et électrons d, et que cette interaction d'échange est directe. Lorsque, de plus, les impuretés ne présentent qu'un caractère faiblement magnétique (impuretés presque magnétiques), le modèle des fluctuations de spin localisées (Lederer and Mills 1967, Kaiser and Doniach 1970) fait apparaître une contribution à la résistivité variant selon une loi du type :

$$\rho(T) = \rho(0) \left[1 + Ac\left(\frac{T}{T_S}\right)^2 \right]$$

avec $T << T_S$ et où c désigne la concentration en impuretés.

Dans le cas d'une impureté de transition dans un métal noble, la contribution des fluctuations de spin doit prendre en compte la présence, et la position en énergie, de l'état lié virtuel (Rivier and Zuckermann 1968, Caroli et coll. 1969, Parlebas and Gautier 1974) :

$$\rho(T) = \rho(0) \left[1 + \xi\left(\frac{T}{\Theta^{\rho}_{sf}}\right)^2 \right] \qquad T << \Theta^{\rho}_{sf}$$

Le coéfficient ξ est fonction du déphasage relatif à l'impureté au niveau de Fermi :

$$\xi = U\chi^{\circ}\Pi^2(\mathrm{cotg}^2\delta_F - 3/2)$$

Dans ce modèle, la variation de la résistivité électrique est essentiellement caractéristique de la position et du remplissage de l'état lié virtuel associé à l'impureté : lorsque l'état lié virtuel est très voisin du niveau de Fermi ($\varepsilon_F - \varepsilon_l \neq 0$), la résistivité décroît nécessairement avec la température, cette décroissance se faisant sur une échelle de température de l'ordre de Θ^{ρ}_{sf} avec fluctuations de spin, et sur une échelle de température de l'ordre de E_F/k sans fluctuations de spin. Lorsque l'état lié virtuel est peu rempli (ou presque rempli), c'est à dire lorsqu'il est loin du niveau de Fermi ($\varepsilon_F - \varepsilon_l/\Delta > 3/2$), alors la résistivité peut croître avec la température sur la même échelle de température définie par Θ^{ρ}_{sf} .

Enfin certains modèles théoriques (Kaiser and Doniach 1970, Rivier and Slatic 1972, Jullien et coll. 1973) peuvent rendre compte du comportement expérimental de la résistivité à température élevée, où il apparaît une saturation pour $T \gtrsim \Theta^{\rho}_{sf}$.

I - 4.4 Propriétés spécifiques aux impuretés isolées et aux amas.

Les températures de Kondo T_K et de fluctuations de spin Θ^{ρ}_{sf} définies précédemment, sont caractéristiques des impuretés isolées. Lorsque des interactions entre impuretés apparaissent, ces températures caractéristiques sont modifiées; en d'autres termes, l'environnement d'une impureté peut en modifier sa température de fluctuations de spin, par exemple. En effet, même dans la limite diluée, et en supposant le désordre statistique complet, des paires d'impuretés voisines, et isolées, apparaîtront proportionnellement au carré de la concentration. Ces paires d'impuretés possèderont une température de fluctuations de spin Θ^{ρ}_{sf2} différente de celle de la même impureté prise isolée Θ^{ρ}_{sf1} ($\Theta^{\rho}_{sf2} < \Theta^{\rho}_{sf1}$). Il apparaîtra, de même, des triplets d'impuretés voisines avec une probabilité proportionnelle au cube de la concentration et caractérisés par une température de fluctuations de spin $\Theta^{\rho}_{sf3} < \Theta^{\rho}_{sf2}$.

Qualitativement, les propriétés de ces amas resteront semblables à celles des impuretés isolées, mais les interactions entre impuretés modifieront quantitativement ces propriétés. Au fur et à mesure que la taille de l'amas augmente, le caractère magnétique est de plus en plus prononcé pour des impuretés tels que le cobalt , le fer et le nickel, alors qu'il disparaît de plus en plus pour des impuretés tel que le titane ou le vanadium. Une importante étude des propriétés magnétiques et des propriétés de transport a été faite, tant du point de vue expérimental que théorique, sur les alliages Cu Fe, Au Fe, Au V, Au Co, Cu Co, etc

(Zimmermann and Hoare 1960, Crane and Zimmermann 1961, Tournier et coll. 1962, Rivier and Zuckermann 1968, Tholence and Tournier 1970, Tournier and Blandin 1970, Tholence and Tournier 1971, St Paul et coll. 1972, Parlebas and Gautier 1974). Dans le cas des alliages Cu Co plus particulièrement, il a pu être montré que les paires sont presque magnétiques avec une température de fluctuations de spin Θ^{ρ}_{sf2} de l'ordre de 7°K, tandis que les triplets (et les plus grands amas) sont magnétiques : $\Theta^{\rho}_{sf3} \neq 0$ (Tournier and Blandin 1970).

I - 4.5 Ecarts à la loi de Matthiessen dans les alliages à base de métaux de transition ferromagnétiques.

Des écarts supplémentaires à la loi de Matthiessen apparaîssent dans les alliages à base de métaux de transition, en raisonde la structure de bandes particulière de ces alliages (cf I - 1.4). La situation est encore plus complexe dans un alliage de transition ferromagnétique où, conformément à un modèle de Mott-Slater modifié (cf. I - 2.1), les bandes de spins (s ou d) ne sont pas équivalentes selon les deux directions de spins. On observera dans de tels alliages, en plus du terme de phonons, les contributions de plusieurs processus nouveaux qui, à basse température et pour la plupart des cas, varient proportionnellement à T^2 (cf. pour une discussion détaillée, Fert and Campbell 1968, Fert 1969, Durand 1969, Loegel 1969, Fert 1970, Hugel 1971 et les références citées).

Citons brièvement quelques uns de ces processus :

-Existence de deux bandes (modèle de Mott) : c'est là la cause la plus importante des écarts à la loi de Matthiessen. En fait, les importants écarts à la loi de Matthiessen observés expérimentalement sont une confirmation du modèle à deux bandes. Dans ce modèle, des écarts à la loi de Matthiessen apparaissent même si l'on suppose négligeables les processus de diffusion faisant passer les électrons d'une bande à l'autre (bandes indépendantes). Une interaction entre bandes de spins opposés amène une contribution supplémentaire très importante à la résistivité sous la forme d'un terme de mélange de spin (Fert 1969).

-Diffusion électrons-magnons : le terme de mélange de spin provient principalement de ce processus; un électron s_{σ} est diffusé vers un état $s_{-\sigma}$ ou $d_{-\sigma}$. Le spin total restant constant, après renversement de spin de l'électron incident s, il y aura création ou annihilation d'une onde de spin. Dans la limite des basses températures, et en l'absence de tout autre phénomène de relaxation, cette contribution à la résistivité est proportionnelle à $T^{3/2}$ dans le cas d'une matrice pure (Mills et coll. 1971), et à T^2 dans le cas d'un alliage dilué. Lorsque l'on se rapproche de la température d'ordre, cette contribution tend vers une

valeur constante. En présence d'autres phénomènes de relaxation, la diffusion électrons-magnons est un couplage inter-bandes qui ne peut plus être traité isolément (Fert1969).

I - 4.6 Dépendance de la résistivité avec la température dans les alliages concentrés.

Macroscopiquement, un alliage concentré peut présenter des fluctuations de concentration. Cependant, même en admettant une concentration chimiquement uniforme , il existera toujours des fluctuations locales d'environnement pour un type d'atomes donné dans l'alliage. Ces fluctuations d'environnement influent sur le caractère magnétique ou non magnétique des atomes; il en résultera des inhomogénéités magnétiques. La diffusion des électrons par de telles inhomogénéités (nuages) donne lieu à un comportement caractéristique de la résistivité: celle-ci varie selon une loi phénoménologique du type $\rho(T) - \rho(0) = AT^n$ où n est voisin de l'unité, et où le coéfficient A - proportionnel à la concentration en nuages par exemple - passe par un maximum dans la région critique de disparition du ferromagnétisme, caractérisant par là même une transition magnétique.

CHAPITRE II.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET TRAITEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS.

CHAPITRE II TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET TRAITEMENT THERMIQUE DES ÉCHANTILLONS.

II – 1 Elaboration et traitement thermique des échantillons.

II – 2 Mesure des résistivités.

2.1 Le cryostat.

2.2 La régulation.

2.3 Précision sur les mesures.

II – 3 Magnétorésistance

II – 4 Mesures d'aimantation.

II – 5 Mesures de susceptibilité.

II – 6 Mesures de points de Curie.

CHAPITRE II TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET TRAITEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS.

II - 1 Elaboration et traitement thermique des échantillons.

Le tableau II. 1 donne la pureté et la provenance de tout les métaux purs utilisés. Tous les alliages ont été préparé à partir de ces éléments par fusion directe dans un four à induction, soit sous une légère surpression d'argon, soit sous courant d'argon. La fusion s'éffectue sur des quantités variant entre 5 et 10 grammes, placés dans des creusets en alumine frittée ou en zircone. Si nécessaire une correction de la concentration est faite, lorsque les pertes par évaporation sont importantes. Pour un certain nombre d'alliages ternaires à base de cobalt, et pour une partie des alliages dilués à base de cuivre, où les concentrations en impuretés sont très faibles, les échantillons ont été réalisé à partir d'alliages mères.

Co	Cu	Cu	Cr	Fe	Ga	Ge	Ir
Koch-Light	Fluka	Asarco	Fluka	Koch-Light	Prolabo	Fluka	Fluka
4N8	4N8	6N	4N7	4N8	4N	4N	3N

Mo	Ni	Os	Re	Ru	Rh	V	Zn
Koch-Light	Koch-Light	Fluka	Bertolus	Fluka	Fluka	JMC	Fluka
3N	4N8	1N7	3N	3N	3N	3N	4N

Tableau II. 1 : Origine et pureté des métaux intervenant dans la fabrication des alliages.

Toutes les analyses ont été éffectuées dans notre laboratoire par Madame Lapierre. L'analyse des concentrations sur les alliages dilués s'est faite par voie chimique ou par spectrophotométrie d'absorption atomique. Dans le cas des alliages concentrés, une analyse aux rayons X donne une très bonne pré-

cision sur la concentration, sauf dans le cas des alliages $Ni_{1-c}Fe_c$, par exemple, où le paramètre de réseau passe par un maximum dans le domaine de concentration étudié. Les alliages $Fe_{1-c}Cr_c$, de même, présentent une variation très faible du paramètre de réseau en fonction de la concentration dans le domaine étudié (16at % à 38at % Fe), et dans ce cas, on aura encore recours à l'analyse chimique.

Là où elle est possible, l'analyse des alliages concentrés aux rayons X, montre, de plus, l'absence de toute surstructure dans les régions critiques, où apparaissent des transitions magnétiques.

Les mesures de résistivité et de magnétorésistance ont été faites sur des tiges réalisées directement à partir de l'alliage en fusion, par une technique mise au point par Meyer (1950) et modifiée par la suite par Dreyfuss-Bourquard (1968). Ces tiges ont un diamètre compris entre 1 mm et 2 mm, et une longueur de l'ordre de 6 cm.

Les mesures d'aimantation ont été faites sur des ellipsoïdes, dont le grand axe mesurait 8 mm et le petit axe 4 mm, la masse de chaque échantillon étant de l'ordre de 0,6 g. Ces ellipsoïdes sont toujours taillés dans le culot ayant déjà servi à faire la tige correspondante.

Enfin, les mesures de point de Curie et de susceptibilité utilisent des morceaux de tiges ayant déjà servi aux mesures de résistivité.

Les alliages à base de cobalt ont tous subi un recuit d'homogénéisation de 40 heures à 900°C, sous un vide de l'ordre 10^{-5} mm Hg. Les alliages à base de cuivre ont aussi été soumis à un recuit d'homogénéisation, mais dont les températures étaient fonction de l'impureté dissoute. En effet, il s'est avéré qu'une température de recuit trop élevée pour les alliages Cu Co, par exemple, produisait des ségrégations (Jacobs and Schmitt 1958, Domenicali and Christenson 1961). En raison de la nature très diluée des alliages à base de cuivre, ces derniers ont tous subi un nettoyage chimique de surface avant traitement thermique, dans le but d'éviter toute contamination. Enfin, un certain nombre d'alliages concentrés ont été trempés dans l'eau salée, à partir d'une température de l'ordre de 1100°C, afin d'éviter la formation de composés définis. Cependant, malgré ce traitement, il n'est plus possible d'obtenir des solutions solides entièrement désordonnées, au-delà, par exemple, de 20at % de vanadium ou de 16at % de molybdène dans le nickel, ainsi que le montrent les mesures de résistivité résiduelle.

Toujours, en ce qui concerne les alliages concentrés, les mesures de susceptibilité et de point de Curie, ont montré une évolution, en fonction du temps,

des propriétés magnétiques, attribuée l'existence de ségrégations. Afin d'éviter ce type de phénomène, tous les échantillons correspondants à la région critique de transition entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique ont été placés, immédiatement après la trempe, dans l'azote liquide et cela, jusqu'au moment d'une mesure.

II - 2 Mesure des résistivités.

2. 1 Le cryostat.

Le principe de la mesure est celui de la méthode classique dite des quatre points en courant continu. Les premières mesures ont été effectuées sur une installation déjà décrite par ailleurs (Loegel 1969). Les très faibles écarts à la loi de Matthiessen présentés par les alliages à base de cuivre, immédiatement en-dessous de la température ambiante, ont nécessité la construction d'un cryostat permettant d'obtenir une grande stabilité en température entre 77°K et 300°K. Un seul échantillon y était placé et la précision sur la mesure de la longueur entre prises de tension a été améliorée par l'utilisation de pinces en "crysocal". L'incertitude sur la longueur (mesurée au cathétomètre) est alors de l'ordre de l'épaisseur du couteau, soit 2/10e de mm.

La tension aux bornes de l'échantillon est mesurée avec et sans courant, permettant une correction due à la f. e. m résiduelle. Cette dernière était toujours très petite ($<0,1\ \mu V$), en raison du très faible gradient de température, sur toute la longueur de l'échantillon, dû à la position horizontale de ce dernier.

Le cryostat est placé dans l'azote liquide, l'enceinte intermédiaire étant pompée lorsque le tout a atteint la température d'environ 80°K. Dans l'enceinte interne, est introduite une faible pression d'hélium, servant de gaz d'échange. Un enroulement chauffant permet d'élever progressivement la température. La température est, de plus, régulée (cf. § II - 2.2).

Le nombre d'échantillons étudiés devenant de plus en plus important, nous avons été amenés à réaliser un nouveau cryostat, permettant la mesure simultanée de la résistivité de six échantillons, dans un domaine de température allant de l'hélium liquide à la température ambiante. Le schéma d'ensemble est donné sur la figure II. 1. Les six échantillons sont placés en série, et la lecture de la tension aux bornes des différents échantillons se fait successivement, par l'emploi d'un commutateur placé dans un bain d'huile. Un courant, hautement stabilisé ($\# 5\ 10^{-6}$), est fourni par une alimentation Drush

et évite la mesure du courant après chaque mesure de tension. L'inversion du courant élimine les f. e. m résiduelles. Un autre inverseur élimine les erreurs dues aux dérives du galvanomètre. Les températures mesurées à l'aide d'un thermocouple Au Fe - Chromel et d'une résistance au germanium présentent des différences n'excédant pas 0,5 %. De plus, nous référant aux résultats de White et Woods (1959), la résistivité d'un échantillon de cuivre très pur est en très bon accord avec les indications du thermocouple et de la résistance au germanium. La régulation du courant de chauffage se fait à l'aide du montage décrit ci-dessous.

II - 2.2 La régulation.

Le schéma d'ensemble est donné sur la figure II.2. L'élément de mesure est un thermocouple dont la tension est amplifiée, puis appliquée à l'enroulement de commande d'un petit amplificateur magnétique. L'enroulement de travail agit sur la tension de gachette d'un thyristor placé directement en série avec l'enroulement chauffant. L'amplificateur magnétique est réalisé de telle sorte qu'une augmentation de tension sur l'enroulement de commande - due à une augmentation de température - crée une diminution de tension gachette entraînant une diminution du courant de chauffage. Un enroulement de contrôle (référence) permet d'agir sur la saturation du noyau de l'amplificateur magnétique, et donc de fixer la température finale à la valeur désirée. On obtient ainsi un contrôle à action proportionnelle pour des courants de chauffage pouvant atteindre quelques ampères avec le thyristor utilisé. Malgré le caractère rudimentaire de l'ensemble, celui-ci donne des résultats très satisfaisants, et présente, de plus, l'avantage d'avoir un prix de revient très modique. Il possède cependant une constante de temps assez élevée en raison de l'absence de contrôle dérivé ou intégral.

II - 2.3 Précision sur les mesures.

La cause essentielle d'imprécision sur une mesure de résistivité réside toujours dans le facteur de forme. En utilisant des couteaux de faible épaisseur comme prises de tension, et en déterminant la section moyenne de l'échantillon par pesée, on peut admettre que l'erreur sur le facteur de forme est inférieure ou égale à 0,6%. Ce qui se traduira par une incertitude du même

ordre de grandeur sur la résistivité globale de l'échantillon. En ce qui concerne la variation de la résistivité en fonction de la température, la précision est meilleure que 10^{-4}.

II - 3 Magnétorésistance.

Le pont de mesure ainsi que tous les appareils annexes sont les mêmes que pour les mesures de résistivité. Cependant, en raison du peu de place disponible dans le cryostat, les mesures ne sont effectuées que sur un seul échantillon à la fois. La disposition d'ensemble est représentée sur la figure II. 3. Le champ est fourni par une bobine supraconductrice dont la forme est concue de telle sorte que le champ soit constant à mieux que 1% sur une longueur de 4cm ou 0,1% sur 3 cm (fig. II. 4). L'alimentation de la bobine se fait également à l'aide d'une alimentation stabilisée Drush, et permet d'atteindre un champ de 45 kOe pour un courant de 30 ampères. La mesure de température se fait à l'aide d'un thermocouple Au Fe - Chromel - dont nous avons vérifié que la f. e. m est indépendante du champ magnétique - placé directement sur le porte échantillon en cuivre.

II - 4 Mesures d'aimantation.

La détermination des moments magnétiques a été faite au Laboratoire de Physique électronique de Mulhouse sur une installation utilisant un électroaimant du type classique, fournissant des champs magnétiques de l'ordre de 35 kOe. La technique de mesure, qui a été décrite par ailleurs en détail (Loegel 1968, 1969), utilise la méthode d'extraction. Les mesures peuvent être faites à la température de l'hélium liquide et pour des températures variant entre 77°K et 300°K. Dans ce dernier cas, la mesure de la température se fait à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan. L'installation a été étalonnée par rapport à un échantillon de fer pur et la précision sur la détermination des moments magnétiques est de l'ordre de 0,1 %.

II - 5 Mesure de susceptibilité.

Pour les mesures de susceptibilité des alliages à base de cuivre (Dreyfuss-Bourquard 1970), et pour les mesures préliminaires sur les alliages concentrés, nous avons eu recours à une balance utilisant la méthode de Faraday. Le champ

magnétique, fourni par un électro-aimant classique, atteint 7 kOe. En plus du domaine de température compris entre 1,2 °K et 4,2°K, des mesures peuvent également se faire à 77°K et 300°K. L'étude de la saturation des alliages concentrés en champ fort a été faite en collaboration avec A. Amamou, sur une installation déjà utilisée par A. Amamou et G. Krill. Dans ce cas, une bobine supraconductrice permet d'obtenir des champs atteignant 50 kOe. Le gradient de champ est fourni séparément par une seconde bobine. Là encore, la méthode de Faraday a été employée. La température est régulée et peut varier de 1,2°K à 300°K.

II - 6 Mesures de points de Curie.

La mesure des points de Curie au-dessus et en-dessous de la température ambiante, utilise la méthode dite du courant alternatif. Dans sa conception la plus simple, l'échantillon étudié constitue le noyau d'une self L. Cette self est mise en série avec une résistance R, et l'ensemble est alimenté par un signal sinusoïdal de basse fréquence. Lorsque la température varie, et que le point de Curie est atteint, la disparition du ferromagnétisme dans l'échantillon provoque une modification de la self L et donc, une variation de tension à ses bornes. Cette tension est redressée et envoyée sur l'entrée Y d'un enregistreur, la voie X étant directement alimentée par la tension fournie par un thermocouple. En dessous de 50°K, l'enregistrement doit être corrigé en raison de l'importante variation de résistance du fil constituant l'enroulement de la self L.

Les mesures de points de Curie au-dessus de la température ambiante ont été réalisées sur un appareil entièrement automatisé (Romann 1965).

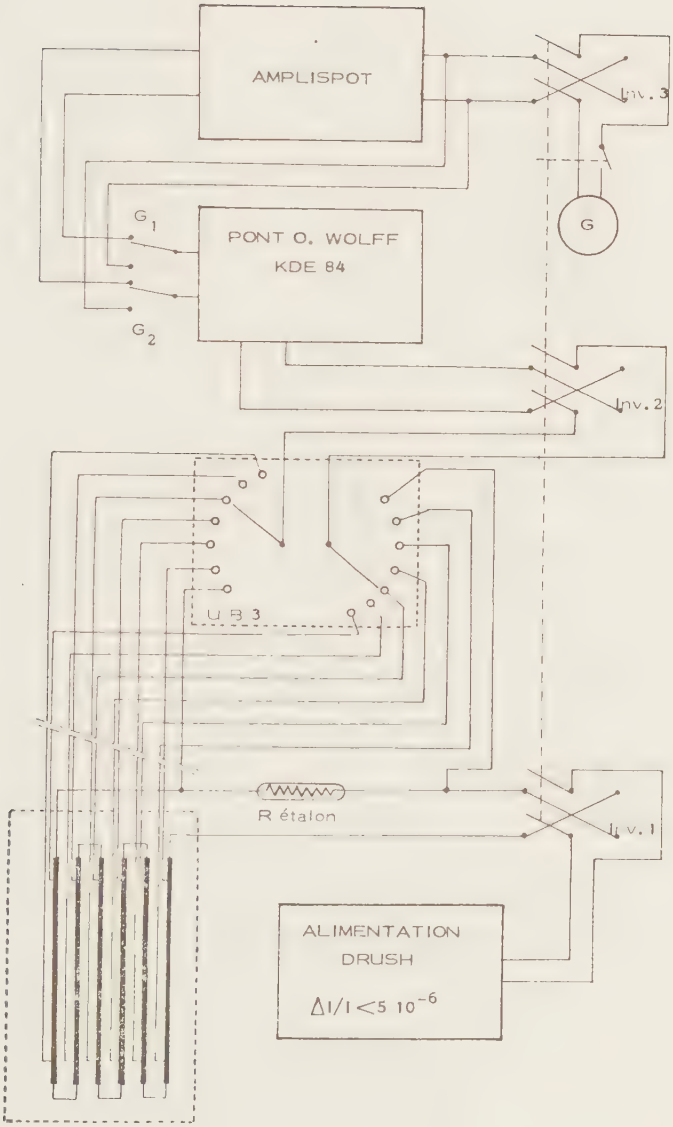


Figure II. 1 : Schéma de principe de l'installation de mesure des résistivités électriques.

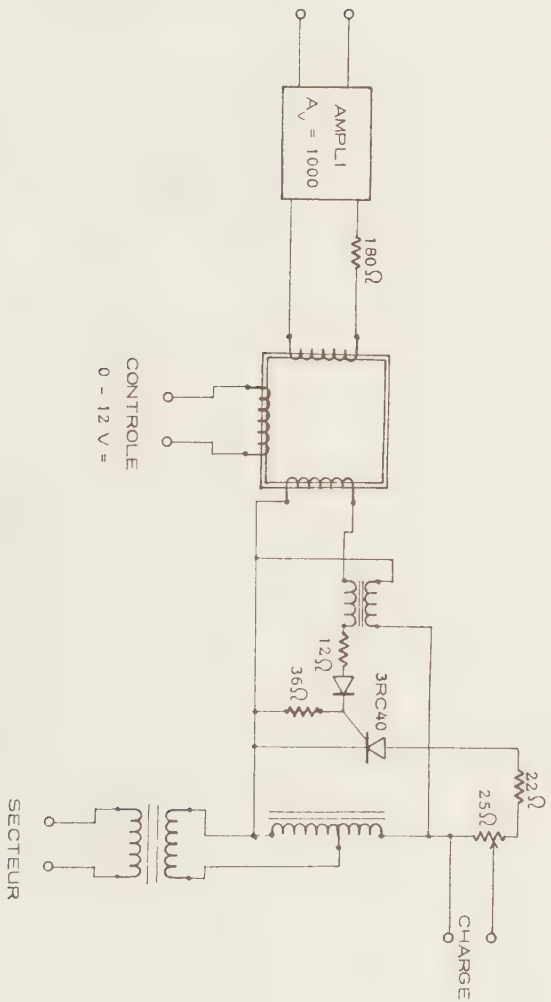


Figure II. 2 : Schéma de la régulation de température.

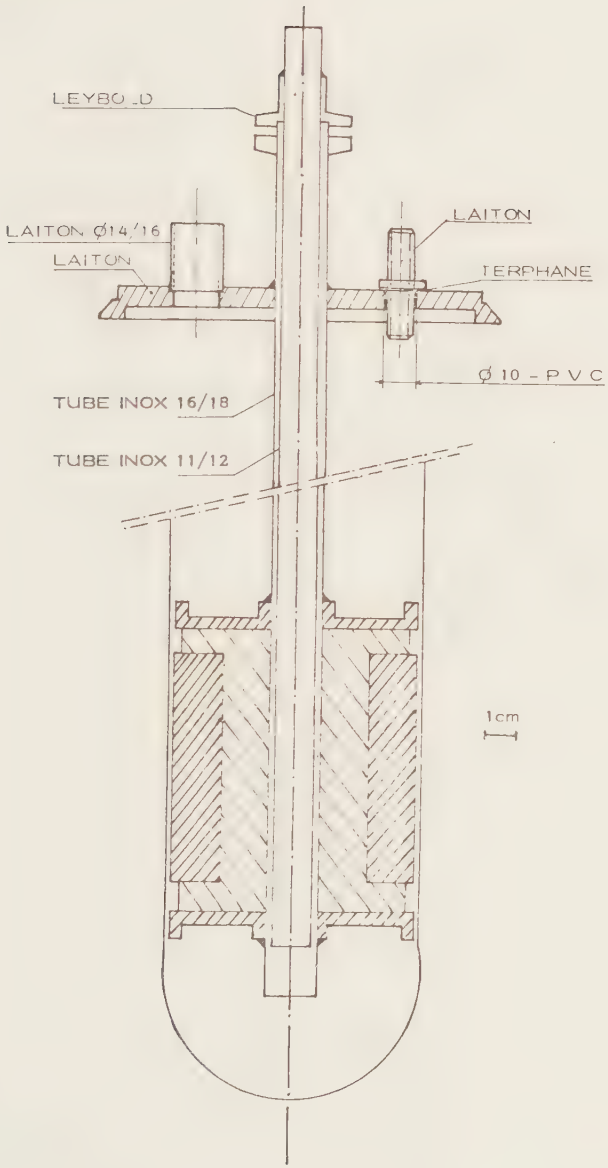


Figure II. 3 : Schéma d'ensemble bobines supraconductrices + accessoires.

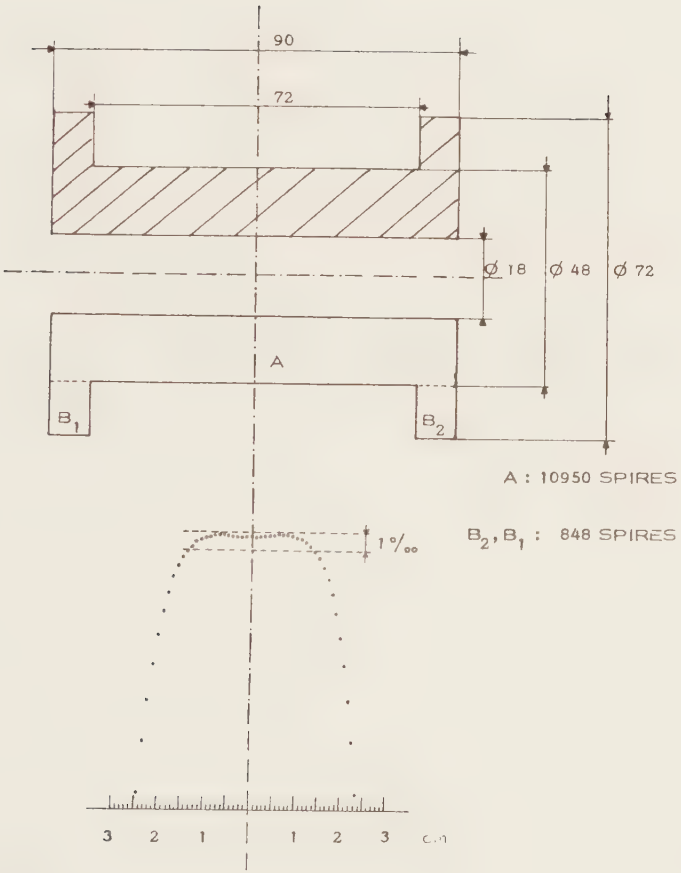


Figure II.4 : Bobines supraconductrices et topographie du champ magnétique.

CHAPITRE III.

ECARTS A LA LOI DE MATTHIESSEN DANS LES ALLIAGES DILUES A BASE DE CUIVRE.

CHAPITRE III. ECARTS A LA LOI DE MATTHIESSEN DANS LES ALLIAGES DILUES A BASE DE CUIVRE.

III - 1 Les origines des écarts à la loi de Matthiessen dans les alliages dilués à base de métaux nobles ou normaux.

1.1 Effets de l'anisotropie du temps de relaxation sur les écarts à la loi de Matthiessen.

1.2 Interférences entre les diffusions électrons-phonons et électrons-impuretés; rôle des processus "U".

1.2.1 Diffusion électrons-phonons en présence d'impuretés et en l'absence de processus "U".

1.2.2 Modification du temps de relaxation avec la température.

1.2.3 Influence des fortes concentrations en impuretés.

1.2.4 Processus "U".

1.3 Effet de la perturbation du spectre de phonons par l'impureté.

1.4 Conclusion.

III - 2 Etude de quelques alliages dilués à base de cuivre.

2.1 Propriétés magnétiques des impuretés de cobalt dans le cuivre.

2.2 Les propriétés de transport des impuretés presque magnétiques de cobalt dans le cuivre.

2.2.1 Pouvoir thermoélectrique.

2.2.2 Résistivité résiduelle.

2.2.3 Résistivité à basse température ($T < 20°K$).

2.2.4 Résistivité à haute température ($T > 25°K$).

2.3 Alliage Cu Rh.

2.3.1 Ecarts à la loi de Matthiessen à basse température ($T < 40°K$).

2.3.2 Ecarts à la loi de Matthiessen à haute température ($T > 40°K$).

2.4 Impuretés s-p dans une matrice de cuivre.

2.4.1. Ecarts à la loi de Matthiessen à basse température ($T < 40°K$).

2.4.2 Ecarts à la loi de Matthiessen à haute température ($T > 40°K$).

III - 3 Conclusion.

CHAPITRE III ECART A LA LOI DE MATTHIESSEN DANS LES ALLIAGES DILUES A BASE DE CUIVRE.

Dans ce chapitre, nous discutons d'abord brièvement des nombreuses origines possibles pour les écarts à la loi de Matthiessen, lorsque l'on est en présence d'alliages dilués à base de métaux nobles ou normaux (III - 1). Après un rappel des propriétés magnétiques des impuretés isolées (III - 2.1), nous exposons ensuite (III - 2.2 à II - 2.4) les résultats obtenus pour les alliages à base de cuivre en considérant, d'une part, le comportement de la résistivité électrique à basse température ($T < 40°K$), d'autre part, le comportement général de cette résistivité sur un domaine de température allant jusqu'à 300°K. Le but de cette étude est double : d'une part, mettre en évidence, s'il existe, un mécanisme de diffusion dominant à basse température et donnant lieu, comme dans les alliages à base d'aluminium, à une loi de variation en température de la résistivité bien définie (Caplin and Rizzuto 1970, 1971) ; d'autre part, vérifier le comportement de la résistivité prévu par un modèle de fluctuation de spin, lorsqu'une impureté presque magnétique, telle que le cobalt, est introduite dans la matrice de cuivre. Il faut préciser, dès à présent, qu'à l'exception des alliages contenant des impuretés d presque magnétiques, la variation de la résistivité à basse température présente un caractère complexe : il n'apparaît pas de loi bien définie, contrairement à ce qui est observé dans le cas des alliages à base d'aluminium. L'allure générale de la résistivité, sur tout le domaine de température étudié, peut, par contre, être considéré comme caractéristique de la matrice.

Finalement, cette étude a permis de grouper les impuretés en trois catégories, selon la nature des écarts par rapport à la loi de Matthiessen observés à basse température : impuretés d presque magnétiques, tel que le cobalt ou le nickel (III - 2.2), impureté d non magnétique (rhodium) (III - 2.3) et impuretés s-p (III - 2.4).

III - 1 Les origines des écarts à la loi de Mathiessen dans les alliages dilués à base de métaux nobles ou normaux.

Ainsi qu'il a été mentionné dans le chapitre I, la résistivité $\rho(T, c)$ d'un alliage dilué, de concentration en impureté c et à la température T est, dans le cas le plus simple, la somme de la contribution des impuretés $\rho_o(c)$ (que l'on suppose indépendante de la température) et de la résistivité de la matrice $\rho^i(T)$. L'expression de la résistivité, correspondant à la règle de Matthiessen, est alors :

$$\rho(T, c) = \rho_o(c) + \rho^i(T).$$

La variation avec la température de la résistivité d'un alliage dilué doit donc être identique à celle de la matrice. Ceci est vérifié à haute température ($T \gg \Theta_D$), où l'on observe d'une façon très générale, une variation linéaire, en fonction de la température, aussi bien pour la résistivité des métaux purs que pour celle des alliages dilués, ce qui explique que la loi de Matthiessen était considéré comme vérifiée, tant qu'il n'existait pas de moyens techniques permettant d'abaisser suffisamment la température. Dans la limite des basses températures, la situation est beaucoup plus complexe, puisque les métaux purs eux-mêmes présentent des comportements très divers. Des éléments, tel que le sodium (Woods 1956), le potassium (Ekin and Maxfield 1970, 1971) ou le mercure (Nourtier 1972a) présentent des variations de résistivité extrêmement rapides avec la température, correspondant à une expression du type : $\rho^i(T) = aT^n$, l'exposant n étant compris entre 6 et 7. Une justification théorique de ce comportement a été suggérée par Nourtier (1972b) dans le cas du mercure, en utilisant une méthode de calcul variationnel, appliquée à des portions de surfaces de Fermi de formes simples approchées (ellipsoïde de révolution et lentille). D'autres éléments, tels que les métaux nobles, présentent une résistivité proportionnelle à T^5 à basse température, comportement qui peut se justifier dans l'approximation de Bloch-Grüneisen. Enfin, des éléments ferromagnétiques, tel que le nickel ou le cobalt, par exemple (ainsi que d'autres éléments de transition ; cf. White and Woods 1959), présentent à basse température une variation de la résistivité du type $\rho^i(T) = aT^n$ avec $n \neq 2$: ce dernier résultat peut également être justifié dans un modèle où la conductibilité résulte de la mise en parallèle de plusieurs bandes de conduction et où des processus de diffusion d'un type particulier interviennent dans chaque

bande (une discussion détaillée concernant les alliages à base de cobalt sera présentée au chapitre IV).

Dans les alliages, on observe d'une façon générale des écarts par rapport à la loi de Matthiessen :

$$\Delta\rho(T, c) = \rho(T, c) - \rho_0(c) - \rho^1(T)$$

ces écarts proviennent des hypothèses que la loi contient implicitement, aussi bien en ce qui concerne la nature des processus de diffusion que leur modification dans les alliages, par rapport aux matrices pures, et leur additivité. Nous discutons dans la suite de ce chapitre des effets (i) de l'anisotropie du temps de relaxation, (ii) des interférences entre les diffusions électrons-phonons et électrons-impuretés, (iii) des processus "U", (iv) de la perturbation du spectre de phonons par les impuretés. En fait, les processus "U" semblent jouer le rôle dominant dans l'apparition des écarts par rapport à la loi de Matthiessen, car eux seuls permettent d'obtenir un ordre de grandeur de ces écarts comparable aux résultats obtenus expérimentalement.

Afin de limiter la discussion aux phénomènes nécessaires à l'interprétation des résultats expérimentaux exposés dans la suite de ce travail, nous ne discuterons pas des effets de traitement mécanique, de l'influence des irradiations et des effets de taille. Une étude bibliographique extrêmement complète, ainsi qu'un historique des études concernant les écarts à la loi de Matthiessen, ont été réalisés par Bass (1972).

III - 1.1 Effets de l'anisotropie du temps de relaxation sur les écarts à la loi de Matthiessen.

Un temps de relaxation unique peut être défini dans le cas d'une diffusion isotrope des électrons par les impuretés, et l'expression de la conductibilité électrique est donnée simplement, dans le cas d'une surface de Fermi sphérique, par la résolution de l'équation de Boltzmann.

Cependant, dans le cas le plus général, ainsi que cela est mis en évidence par les différentes méthodes d'investigations expérimentales (magnétorésistance, effet Hall, résonance cyclotron), les surfaces de Fermi ne sont pas sphériques et la diffusion des électrons par les impuretés est anisotrope. En particulier, dans les métaux nobles, l'hypothèse d'un temps de relaxation unique n'est pas vérifiée ; expérimentalement (effet de Haas-van Alphen) les temps de relaxation peuvent

varier considérablement sur la surface de Fermi (Templeton et coll. 1969, Lowndes 1970), cette dernière présentant elle-même une forme complexe (Schoenberg 1962, Gaidukov 1959). D'un point de vue théorique également, il est possible de calculer cette anisotropie du temps de relaxation; ces calculs montrent que, dans les alliages dilués à base de cuivre, les valeurs extrêmes des temps de relaxation, selon les différentes directions cristallographiques, peuvent différer d'un ordre de grandeur (Blaker and Harris 1971, Riedinger 1973).

Si, de plus, l'anisotropie du temps de relaxation $\tau(k)$ est modifiée par la température, et s'il est possible de définir en chaque point de la surface de Fermi, et à chaque température, un temps de relaxation $\tau(k, T)$, la conductibilité a pour expression générale:

$$\sigma = C^{te} \int_{SF} v_k \tau(k, T)\, dS_k$$

v_k : vitesse des électrons sur la surface de Fermi SF.

Le rôle de l'anisotropie du temps de relaxation peut être qualitativement compris dans un modèle schématique où le temps de relaxation prend deux valeurs différentes τ_B et τ_N correspondant à deux groupes d'électrons sur la surface de Fermi (Dugdale and Basinski 1967). Dans le cas des métaux nobles ces temps de relaxation τ_B et τ_N correspondent respectivement aux régions de la surface de Fermi sensiblement sphériques ("belly electrons") et aux régions proches de la limite de zône de Brillouin [111] ("neck electrons"). Ce modèle donne formellement les mêmes résultats qu'un modèle à deux bandes (Sondheimer and Wilson 1947) où la diffusion se fait par deux bandes électroniques indépendantes (électrons s et d, par exemple). En supposant que les écarts à la loi de Matthiessen proviennent uniquement de l'anisotropie du temps de relaxation, la résistivité due aux phonons (ρ_B^{ph} ou ρ_N^{ph}) s'ajoute, dans chaque bande, à la résistivité due à l'impureté (ρ_B° ou ρ_N°), et l'écart total à la loi de Matthiessen satisfait alors à la relation :

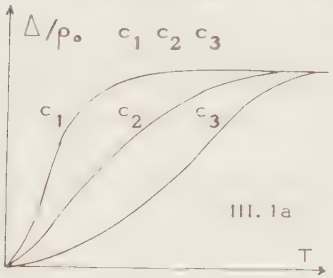
$$\frac{\Delta\rho}{\rho_\circ} = \frac{\rho_{ph}(\alpha - \mu)^2}{\mu\rho_\circ (1+\alpha)^2 + \alpha\rho_{ph}(1+\mu)^2} \qquad \text{(III. 1)}$$

avec $\mu = \sigma_N^{ph}/\sigma_B^{ph} = \rho_B^{ph}/\rho_N^{ph}$ et $\alpha = \sigma_N^\circ/\sigma_B^\circ = \rho_B^\circ/\rho_N^\circ$

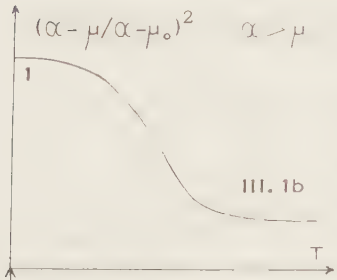
Dans l'expression (III. 1), seul ρ_{ph} dépend de la température, alors que $\mu, \rho_\circ$

et α ne dépendent que de la concentration.

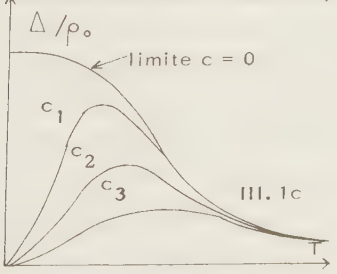
La variation relative des écarts à la loi de Matthiessen est alors représentée sur la figure III. 1a : la limite haute température de ces ecarts est proportionnelle à la concentration, alors qu'à basse température (où $\rho_{ph} \ll \rho_o$) $\Delta\rho$ variera comme ρ_{ph}, c'est à dire sensiblement en T^5 pour une matrice noble, par exemple. Cependant, ce modèle ne fait pas apparaître les pics de résistivité que l'on observe fréquemment au-dessous de 100°K, et au moins pour des concentrations en impuretés suffisamment faibles. En faisant varier μ avec la température (fig. III. 1.b Dugdale and Basinski 1967), l'expression III. 1 fournit bien un résultat (fig. III. 1.c) en accord avec l'aspect caractéristique des écarts à la loi de Matthiessen observés expérimentalement dans les alliages à base de cuivre, d'argent (Dugdale and Basinski 1967), d'or (Damon et coll. 1968, Stewart and Huebener 1970) et de platine (Stewart and Huebener 1970). Mais là encore, le comportement basse température devrait mettre en évidence un terme variant sensiblement comme T^5, ce qui est loin d'être vérifié de façon générale dans les alliages à base de métaux nobles (cf. § suivants). De plus, un accord quantitatif ne peut être obtenu qu'en utilisant des rapports σ_N/σ_B en désacord avec les valeurs provenants d'autres techniques expérimentales tel que l'effet Hall (Dugdale and Firth, 1969) ; ce désaccord pourrait être atténué, dans certains cas, en introduisant un terme de mélange (Fert 1971), analogue au terme de mélange de spin existant dans les alliages dilués à base de fer, de cobalt et de nickel (cf. chap. IV - 1). Cependant, dans la majorité des cas, il faut admettre que l'écart à la loi de Matthiessen ne résulte pas seulement de l'anisotropie du temps de relaxation. Les modèles discutés ici, ne tiennent pas compte, en particulier, de la proximité de la limite de zône de Brillouin pour certaines portions de la surface de Fermi : cette proximité favorise les processus "U" qui peuvent être, alors, une origine très efficace pour les écarts à la loi de Matthiessen.



III. 1a



III. 1b



III. 1c

III - 1.2 Interférences entre les diffusions électrons-phonons et électrons-impuretés ; rôle des processus "U".

Même en l'absence de processus "U", des écarts à la loi de Matthiessen peuvent apparaître, par exemple, en raison de phénomènes d'interférences entre les processus de diffusion électrons-phonons et électrons-impuretés ou en raison de la modification du temps de relaxation avec la température. Ces écarts pourront encore être considérablement plus importants s'il s'accompagnent de processus "U".

III - 1.2.1 Diffusion électrons-phonons en présence d'impuretés et en l'absence de processus "U".

La diffusion inélastique électrons-phonons, en présence d'impuretés, a été traitée par Sondheimer (1950) en résolvant l'équation de Boltzmann à l'aide d'une méthode variationnelle : elle fait apparaître un pic dans les écarts à la loi de Matthiessen, ce qui est qualitativement en accord avec l'expérience. Cependant, même si ce calcul prend en compte des termes d'ordre élevé (Berry 1970), il ne peut rendre compte quantitativement des résultats expérimentaux, puisque ce calcul prévoit des écarts à la loi de Matthiessen n'excédant pas 1,5 %, alors qu'expérimentalement, ces écarts atteignent 20 à 30 % (Dugdale and Basinski 1967, Damon et coll. 1967, Stewart and Huebener 1970).

III - 1.2.2 Modification du temps de relaxation avec la température.

Rice (1969) et Rice et Bunce (1970) étudient l'effet de la variation rapide du temps de relaxation avec l'énergie sur une échelle de l'ordre de l'énergie de Debye du métal pur. Ces auteurs obtiennent alors un écart à la loi de Matthiessen qui présente un maximum pour une température où la résistivité de phonons est du même ordre de grandeur que la résistivité résiduelle. Cependant, Smith (1970) a montré que cette contribution est quantitativement surestimée et, en fait, là encore, les écarts expérimentaux à la loi de Matthiessen sont beaucoup plus importants que prévus.

III - 1.2.3 Influence des fortes concentrations en impuretés.

Dans les alliages où la concentration en impuretés est importante, et où les résistivités résiduelles sont élevées (résistivités correspondant à la "dirty - limit" définie par Campbell et coll. (1971) où $\rho_o \# 1 \mu\Omega$ cm), la contribution du "phonon-drag" aux écarts à la loi de Matthiessen, en présence de diffusions électrons-impuretés, peut être très importante. Dans le seul cas où la résistivité est dominée par les processus de diffusion provenant des parties cylindriques de la surface de Fermi, Dworin (1971) obtient une contribution aux écarts à la loi de Matthiessen qui peut rendre qualitativement compte du comportement de la résistivité observé dans des alliages à base d'aluminium (Caplin and Rizzuto 1970, 1971).

III - 1.2.4 Processus "U".

Dans le cas de surfaces de Fermi anisotropes, et, surtout lorsque celles-ci touchent les limites de zônes de Brillouin, la diffusion électrons-phonons par processus "U" devient importante. D'après Kagan et Zhernov (1971), les processus "U" donnent lieu, dans les alliages dilués, à une contribution aux écarts à la loi de Matthiessen variant comme T^5 à basse température ; le coefficient du terme en T^5 dépend fortement de la concentration. Ce calcul, fait dans l'approximation de Born, est assez restrictif et ne peut pas, par exemple, tenir compte de la présence d'états liés virtuels. Pour des concentrations d'impuretés suffisamment élevées, la variation avec la température devient moins rapide, et il n'apparaît plus de loi de variation bien définie en fonction de la température (Schotte and Schotte 1972) ; enfin, la contribution des processus "U" tend vers une constante à haute température. Schotte et Schotte (1972) ont obtenu un ordre de grandeur raisonnable pour les écarts à la loi de Matthiessen calculés, et pensent ainsi pouvoir attribuer le comportement des alliages à base d'aluminium (Caplin and Rizzuto 1970, 1971) à la présence de ces processus "U", plutôt qu'aux mécanismes envisagées par Campbell et coll. (1971) et Dworin (1971).

Devant l'impossibilité d'un grand nombre de modèles théoriques de rendre compte quantitativement du comportement des écarts à la loi de Matthiessen, dans les métaux nobles ou normaux, il apparaît actuellement comme très probable que ce sont les processus "U" qui sont les facteurs fondamentaux des écarts observés.

III - 1.3 Effet de la perturbation du spectre de phonons par l'impureté.

La différence de masse entre atomes solvants et solutés est aussi une origine possible d'écarts à la loi de Matthiessen, qui a reçu une certaine attention d'un point de vue théorique : Kagan et Zhernov (1966, 1971) étudient, dans l'approximation de Born, l'effet d'une différence de masse sur le spectre électrons-phonons ; cette différence de masse peut également modifier la diffusion électrons-impuretés (Seeger and Gross 1958, Kagan and Zhernov 1966, Damon et coll. 1968, Sherrington 1971, Kagan and Zhernov 1971). Cependant, le comportement de la résistivité, prévu par ces différents auteurs, est complexe, sauf dans la limite haute température, où l'on doit observer une variation de $\Delta\rho$, en fonction de la température, dont le signe, ainsi que celui de $d(\Delta\rho)/dT$, dépendent de la position relative du solvant et du soluté dans le tableau périodique. Bhatia et Gupta (1969) tiennent compte de cet effet de masse (ainsi que de la diffusion sous grand angle et de l'interférence entre les termes de diffusions électrons-phonons et électrons-impuretés) et obtiennent un accord, au moins qualitatif, sur un large domaine de température, avec les résultats expérimentaux concernant certains alliages à base de cadmium, d'aluminium, d'argent et de magnésium (Seth and Woods 1970), où l'on observe un renversement du signe de $\Delta\rho$, lorsque l'on inverse les rôles du solvant et du soluté.

L'influence d'un effet de masse ne présente pas un caractère général dans les alliages dilués : le comportement général de la résistivité électrique dans des alliages à base de cuivre (m = 63,54) ou d'argent (m = 107,88) est le même, que l'on y dissolve des impuretés d'étain (deuxième série de transition, m = 118,70) ou d'or (troisième série de transition, m = 197,0) (Dugdale and Basinski 1967). De même, il n'apparaît pas de différences qualitatives ($T > 50°K$) entre le comportement de la résistivité d'alliages à base de cuivre contenant des impuretés de cobalt (M = 58,94) et celui d'alliages à base de cuivre contenant des impuretés de rhodium (m = 102,91).

III - 1.4 Conclusion.

En conclusion, un accord quantitatif ne peut être obtenu actuellement, entre le comportement de la résistivité électrique tel qu'il est prévu par de nombreux modèles, et tel qu'il apparaît expérimentalement, que dans des cas restreint.

Les seuls mécanismes qui paraissent raisonnables sont l'anisotropie des temps de relaxation, les processus "U" et peut-être également les diffusions sous grand angle avec non conservation de l'énergie lors d'une collision. Il est certain que plusieurs processus, dont ceux mentionnés précedemment et d'autres de moindre importance quantitative, peuvent avoir lieu simultanément, et si aucun d'eux n'a un caractère nettement dominant, la séparation des diverses contributions sera extrêmement délicate.

III - 2 Etude de quelques alliages dilués à base de cuivre.

L'introduction d'une impureté d presque magnétique - dont les propriétés magnétiques sont rappelées dans la première partie de ce paragraphe (III - 2.1) - donne lieu à une nouvelle contribution à la résistivité dans une théorie de fluctuation de spin localisée. La comparaison entre les écarts à la loi de Matthiessen, produits par deux types d'impuretés similaires (Co, Ni), mais possédant des températures de fluctuations de spin très différentes pour les impuretés isolées, permet de mettre en évidence, à basse température, ($T < 20°K$), une contribution négative due aux fluctuations de spin localisées, dans le cas d'impuretés de cobalt (III - 2.2). Au-delà de 20°K, les alliages Cu Co et Cu Ni présentent un comportement similaire. Le comportement basse température, dans le cas d'impuretés d non magnétiques ou d'impuretés s-p est plus complexe à analyser et doit traduire la présence simultanée de plusieurs processus de diffusion. Par contre, le comportement haute température ($T \gtrsim 40°K$) pour tous les alliages étudiés est caractéristique de la matrice.

III - 2.1 Propriétés magnétiques des impuretés de cobalt dans le cuivre.

Ainsi qu'il a déjà été mentionné, l'analyse (Tournier - Blandin 1970) des mesures d'aimantation (Tournier et coll. 1962) et de chaleur spécifique (Crane and Zimmermann 1961) met en évidence la nature magnétique des triplets et la nature presque magnétique des paires. Ces dernières présentent, en effet, à basse température, une susceptibilité par paire constante et de l'ordre de $\Delta\chi_2 = 2\ 10^{-2}\ c^2$ uem/g, alors qu'à haute température, elle présente une susceptibilité du type Curie-Weiss.

Dans le domaine de concentration auquel nous nous sommes limités ($c \lesssim 1°/_{oo}$), tous les alliages présentent, entre 4°K et 300°K, une aimantation

proportionnelle au champ magnétique et à la concentration (Dreyfuss-Bourquard 1970). Cette aimantation est indépendante de la température au-dessus de 80°K. Sa valeur par impureté ($\Delta\chi_1 \simeq 35\ 10^{-6}$ uem/g) est nettement plus grande, mais du même ordre de grandeur que celle qui a été déduite de l'analyse des alliages plus concentrés (Tournier and Blandin 1970). La température de fluctuation de spin T^{χ}_{sf1} associée à une impureté isolée de cobalt est alors de l'ordre de 600°K en écrivant que :

$$\Delta\chi_1 = 10\,\mu_B^2 / k_B\, T^{\chi}_{sf1}\,.$$

Par ailleurs, un terme de paire ne peut pas être mis en évidence pour les concentrations étudiées.

III - 2.2 Les propriétés de transport des impuretés presque magnétiques de cobalt dans le cuivre.

2.2.1 Pouvoir thermoélectrique.

Le pouvoir thermoélectrique à basse température ($1,2°K < T < 4,2°K$) (Roussel 1970) est proportionnel à la température et est indépendant de la concentration. La valeur du pouvoir thermoélectrique ($S = -0,24\ \mu V/°K^2$) associée à celle de la résistivité résiduelle (cf III - 2.2.2) permet une détermination de la position et de la largeur de l'état lié virtuel dans une théorie de Hartree-Fock :

$$E_F - E_d \neq 0,16eV \qquad\qquad \Gamma \neq 0,1eV.$$

La largeur obtenue est petite par rapport à une estimation théorique (Riedinger 1971). Cet écart, qui est aussi observé dans des alliages analogues où les effets d'échange sont importants (Boato and Vig 1967), peut provenir d'un facteur d'augmentation du pouvoir thermoélectrique par les fluctuations de spin d.

III - 2.2.2 Résistivité résiduelle.

Les résistivités résiduelles sont proportionnelles à la concentration et correspondent à une valeur de $\rho_o = 6,1\ \mu\Omega$ cm/%at en accord avec les résultats obtenus sur des alliages plus concentrés (Domenicali and Christenson 1961).

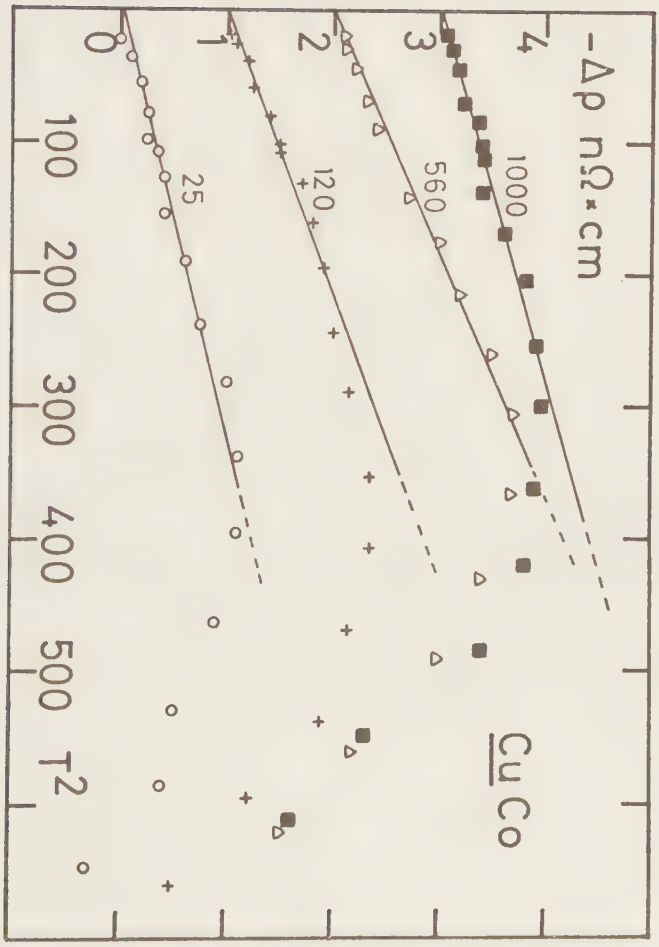


Figure III. 2 : Ecarts à la loi de Matthiessen dans les alliages CuCo à basse température. Les differentes courbes sont décalées les une par rapport aux autres afin de faciliter la lecture (pour tous les alliages $\Delta\rho(T = 0) = 0$).

Dans un modèle de Hartree-Fock, cette valeur de ρ_o permet de déterminer le nombre d'états d, N_d, repoussés par le potentiel de l'impureté. La valeur obtenue ($N_d \# 1,9$; Dreyfuss-Bourquard 1970) montre que les états d fournissent pratiquement la totalité de l'écran à la charge Z (Z = -2) supplémentaire introduite par l'impureté.

III - 2.2.3 Résistivité basse température ($T < 20°K$).

Les mesures de résistivité, en fonction de la température, que nous avons effectuées sur les alliages Cu Co, font apparaître un écart négatif par rapport à la loi de Matthiessen, à basse température (fig. III.2). Par contre, des alliages dilués Cu Ni ne présentent pas d'écart négatif, dans le même domaine de concentration et de température, mais un écart positif variant très rapidement avec la température. Les résultats de Lengeler et coll. (1970), concernant des alliages Cu Ni de concentrations similaires, sont en accord avec les nôtres. Cette différence de comportement doit être reliée à la différence très importante qui existe entre la température de fluctuations de spin d'une impureté isolée de cobalt ($T_{sf1} \#$ quelques $10^2°K$) et d'une impureté isolée de nickel ($T_{sf1} \# 10^4°K$) dans le cuivre ; en conséquence, l'écart négatif observé dans les alliages Cu Co doit être attribué à la présence d'un terme de fluctuation de spin, hypothèse qui est confirmée par le fait que cet écart négatif varie proportionnellement à T^2. Le fait que la variation de cette contribution à la résistivité, avec la concentration, ne puisse être reliée aux concentrations d'impuretés isolées et de paires (le coéfficient du terme en T^2 ne varie que d'un facteur 2, lorsque la concentration varie d'un facteur 20, cf. Tableau III.1)

c(°/₀₀ Co)	0,025	0,12	0,56	1
a(nΩ cm/°K^{-2})	-3,1	-4,7	-5,4	-3,6

Tableau III.1 : coéfficient du terme en T^2 dans les alliages CuCo.

peut s'expliquer pour plusieurs raisons : (i) la présence d'autres contributions, qui ne sont pas encore dominantes à basse température, mais apparaîtront nette-

ment à température plus élevée, modifie déjà le comportement apparent de la résistivité. (ii) la contribution négative à la résistivité n'est pas une propriété unique des fluctuations de spin, puisqu'une contribution négative à la résistivité est aussi mise en évidence dans des alliages à base de cuivre avec des impuretés non magnétiques tel que le gallium (III - 2.4 et fig. III. 11). (iii) Enfin le terme négatif peut être entièrement détruit si l'on recuit les échantillons à des températures trop élevées, en raison de la formation d'amas (Domenicali and Christenson 1961, Kjekshus and Pearson 1962). Dans l'ignorance du traitement thermique idéal, la présence de quelques amas suffit probablement a modifier la dépendance en température de la résistivité.

III - 2.2.4 Résistivité à haute température ($T > 25°K$).

a) Au delà de 25°K et jusqu'à environ 40°K, la résistivité croît très rapidement avec la température, selon une loi du type $\Delta\rho = \rho(T) - \rho_{Cu}^{i}(T) - \rho_o = AT^5$ (Dreyfuss-Bourquard 1970, Dreyfuss-Bourquard et coll. 1971, Loegel 1973). Un comportement similaire a été observé dans les alliages CuNi par Lengeler et coll. (1970) : $\Delta\rho$ est proportionnel a T^n ; $n = 4,8 \pm 0,2$ pour une concentration de 1% de nickel et $n = 4,9 \pm 0,2$ pour une concentration de 0,1% de nickel. Ainsi qu'il ressort du tableau III.2, les résultats que nous avons obtenus pour des concentrations en nickel de 0.5% et 1%, sont en bon accord avec ces valeurs. La validité de la loi en T^5 pour les alliages du type CuNi, débute à des températures plus basses ($T \leq$ °K) que dans les alliages CuCo,

c(at°/$_{oo}$)	0,025	0,12	0,56	1	5	10
CuCo	0,42	1,0	1,3	1,6$_5$		
CuNi					2,3	2,9
				3,1*		4,0*

Tableau III. 2 : coéfficients A ($10^7 n\Omega$ cm°K^{-5}) pour les alliages CuCo et CuNi.
*D'après Lengeler et coll. (1970).

car pour ces derniers l'influence de la contribution négative se fait ressentir jusqu'au delà de 20°K. Enfin, le coéfficient du terme proportionnel à T^5 est pratiquement indépendant de la concentration, aussi bien dans les alliages CuCo que dans les alliages CuNi; ce coéfficient est, de plus, du même ordre de grandeur pour les deux types d'impuretés (Tableau III. 2). Compte tenu des températures de fluctuations de spin très différentes (cf. III - 2. 2. 3) dans les deux types d'alliages, cette similitude de comportement exclut, cette fois-ci, une origine du type fluctuations de spin. Ce comportement en T^5 serait plutôt caractéristique d'impuretés d dans une matrice de cuivre, dont l'origine pourrait être expliquée par l'existence de processus "U" (Schotte and Schotte 1972).

b) Au delà de 40°K, $\Delta\rho(T)$ se sature et présente un maximum pour une température $T_m(c)$ croissant lentement avec la concentration. Après ce maximum, et pour les échantillons les plus dilués, ($c \sim 500$ppm), $\Delta\rho(T)$ redevient négatif dans un domaine de température compris entre 100°K et 250°K. Enfin, $\Delta\rho(T)$ est à nouveau positif pour toutes les concentrations, lorsque la température se rapproche de l'ambiante (fig. III. 3).

Une analyse du comportement des écarts à la loi de Matthiessen entre 40°K et 300°K est délicate, puisque ceux-ci comportent au moins trois contributions : une contribution positive apparaissant sous la forme d'un pic aux alentours de 70°K, une seconde contribution positive qui est prédominante pour des températures supérieures à 250°K, enfin une contribution négative.

Si l'on admet que le terme négatif - que nous appellerons Δ_1 - a son origine dans les fluctuations de spin, et que la variation en fonction de la température est donnée par une relation du type : $\Delta_1 = -c\rho_o(T/T_{sf})^2$, avec $T_{sf} = 600$°K (valeur déduite des mesures de susceptibilité, cf. III - 2. 1), Δ_1 prend des valeurs beaucoup trop faibles à basse température ($T \# 10$°K), par rapport aux écarts négatifs observés expérimentalement. Si, par contre, l'on veut obtenir des écarts Δ_1 du bon ordre de grandeur, pour des températures de l'ordre de 10°K, la contribution devient beaucoup trop importante à moyenne température ($T \# 150$°K). Par ailleurs, il n'est pas certain que les écarts négatifs observés soient dus, au moins en totalité, aux fluctuations de spin, puisque des écarts négatifs sont également observés dans des alliages à base de cuivre contenant des impuretés non magnétiques tel que le gallium. Il est alors nécessaire d'adopter un compromis : on suppose que la contribution négative Δ_1 varie en T^2, et on ajuste T_{sf}, de sorte que l'on ait un bon accord avec les écarts négatifs, observés pour les alliages les plus dilués, à des températures de l'ordre de 150°K. La température de fluctuations de spin, ainsi obtenue, bien qu'étant inférieure à celle déduite des mesures de susceptibilité ($T_{sf}^{\chi} = 600$°K), est du même ordre de grandeur : $T_{sf}^{\rho} \# 200$°K.

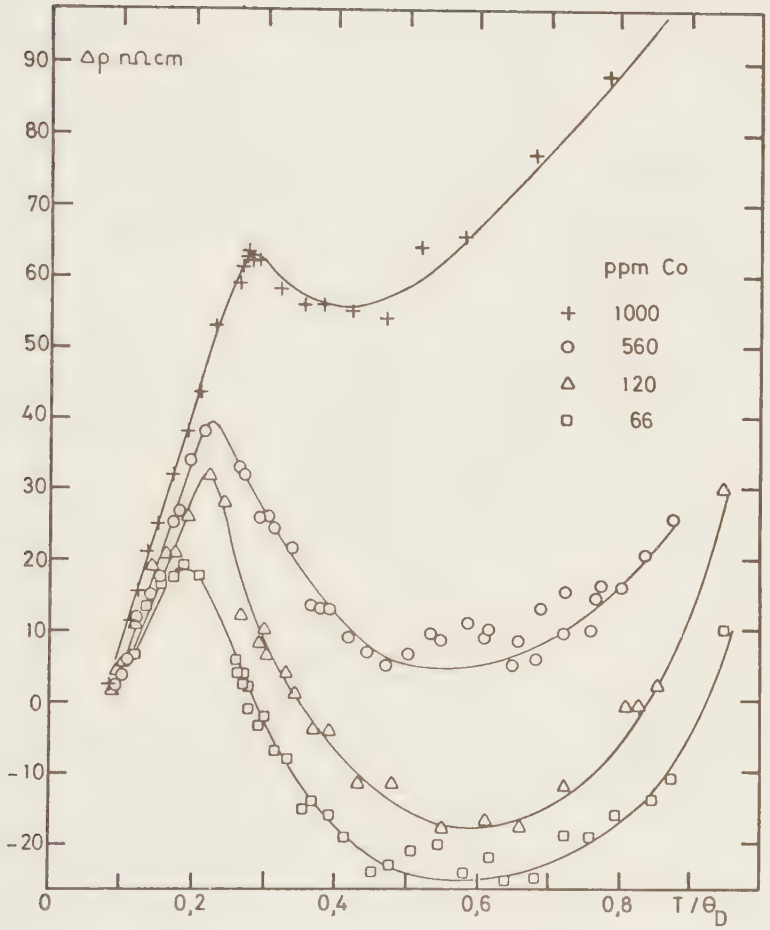


Figure III. 3 : Ecarts à la loi de Matthiessen en fonction de T/Θ_D
(Θ_D = 310°K pour le cuivre.)

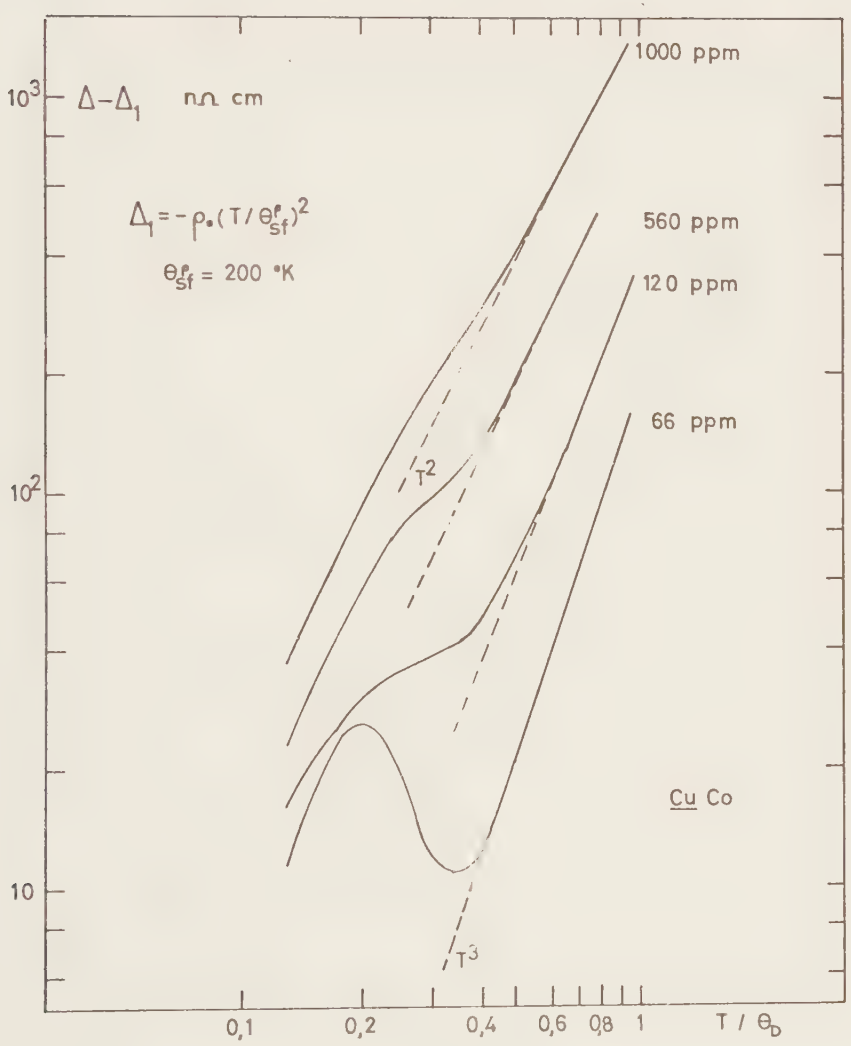


Figure III.4 : $\Delta - \Delta_1$ dans les alliages Cu Co.

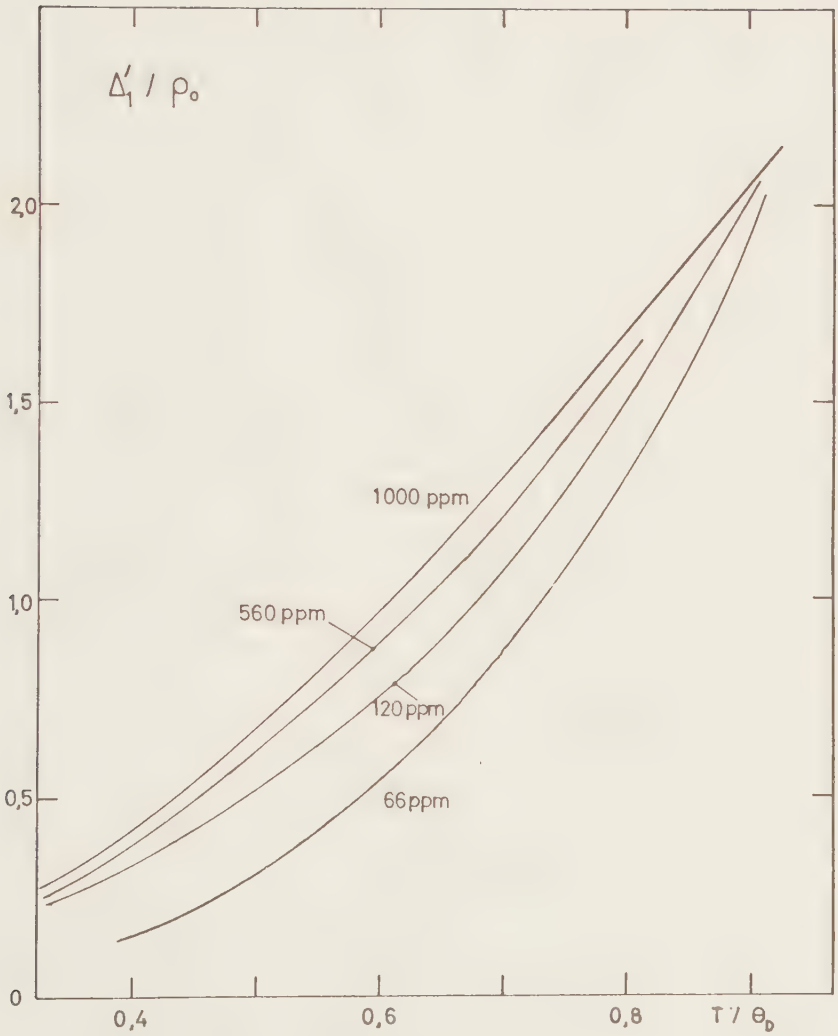


Figure III. 5 : Δ'_1/ρ_o dans les alliages Cu Co.

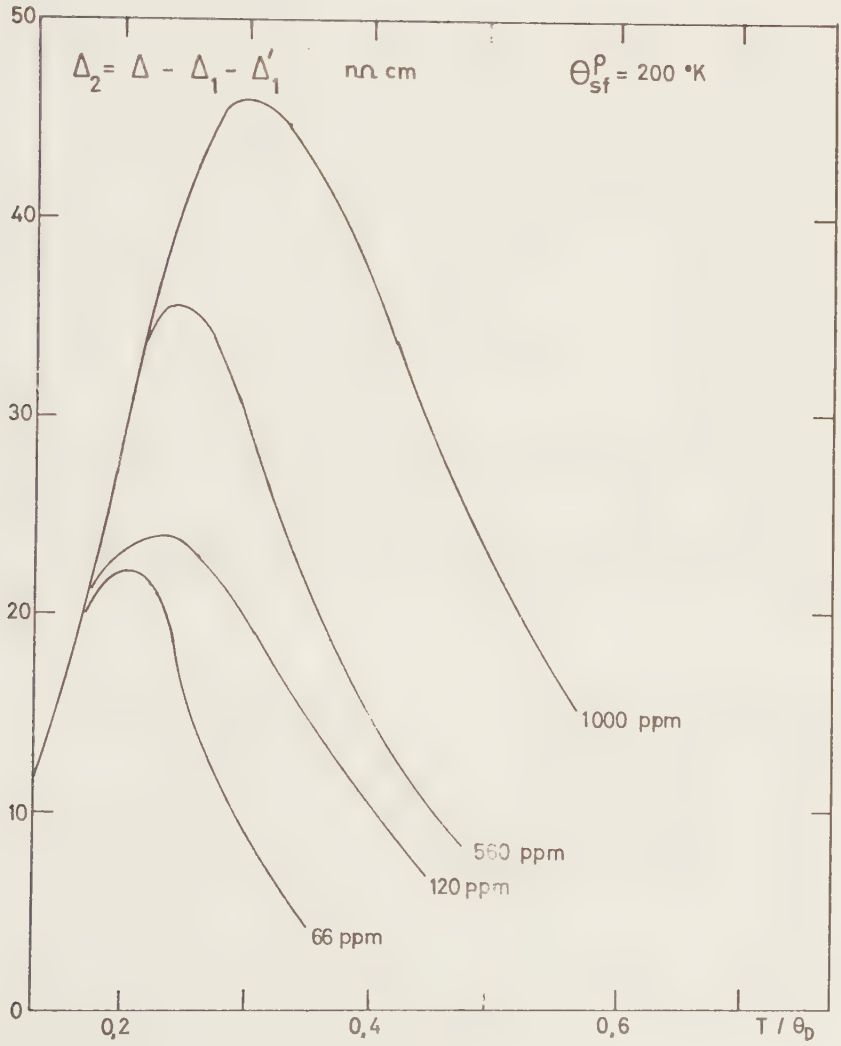


Figure III. 6 : Δ_2 dans les alliages Cu Co.

Si l'on déduit alors le terme Δ_1 de l'écart total à la loi de Matthiessen (fig. III. 4), $\Delta\rho - \Delta_1$ contient encore deux termes : (i) une contribution Δ_1' (fig. III. 5), sensiblement proportionnelle à la concentration, et dont la loi de variation en température est comprise entre T^2 et T^3 (fig. III. 4). Ce terme, spécifique aux alliages CuCo, ne peut être dû qu'aux impuretés isolées et doit représenter un terme de fluctuations de spin que l'on ne peut observer à basse température, où sa contribution à $\Delta\rho$ est négligeable devant les autres termes. (ii) une contribution Δ_2 passant par un maximum pour une température $T_o(c)$, augmentant lentement avec la concentration (fig. III. 6) et, tendant vers une valeur nulle pour $T \# 2T_o$. Δ_2 est l'écart à la loi de Matthiessen classique (anomalie à la loi de Matthiessen), liée à l'introduction d'une impureté dans une matrice noble, et caractéristique de cette dernière (cf. chap. III-2. 4. 2 et fig. III. 1c). Pour $T << T_o(c)$, Δ_2 devient indépendant de la concentration, et se confond avec le terme en T^5 précédemment mis en évidence à plus basse température. Il est évident que, vu le nombre de paramètres introduits et les hypothèses faites, les résultats obtenus ici ne peuvent être considérés que comme une possibilité d'analyse quantitative.

En conclusion, nous avons pu mettre en évidence dans les alliages CuCo (i) une "anomalie à la loi de Matthiessen" caractérisé par un maximum aux alentours de 70°K et présentant une variation en T^5, indépendante de la concentration, à basse température. (ii) une contribution négative à la résistivité, due aux fluctuations de spin, variant comme T^2 à basse température et saturant à température plus élevée. (iii) une contribution positive apparaissant à haute température, due aux impuretés isolées.

III - 2. 3 Alliage Cu Rh.

2. 3. 1 Ecart à la loi de Matthiessen à basse température. ($T < 40°K$).

Les mesures de susceptibilité ont montré le caractère non magnétique des impuretés de rhodium dissoutes dans le cuivre (Dreyfuss-Bourquard 1970). La résistivité résiduelle croît linéairement avec la concentration, et correspond à une valeur de 4,03 $\mu\Omega$ cm/% at. Le comportement de la résistivité à basse température ne peut être comparé avec celui d'impuretés d magnétiques : lorsque la concentration augmente, celui-ci se rapproche de plus en plus d'une loi en T^3 (fig. III. 7 a). Un tel comportement semble avoir été également observé dans les alliages Cu Mn, CuCr et Au Cr (Nunes Pereira and Souletie 1974) ; mais il n'est pas certain que ce comportement ait la même origine que celui d'alliages à base d'aluminium, où une loi en T^3 a également été observée (Caplin and Rizzuto 1970, 1971).

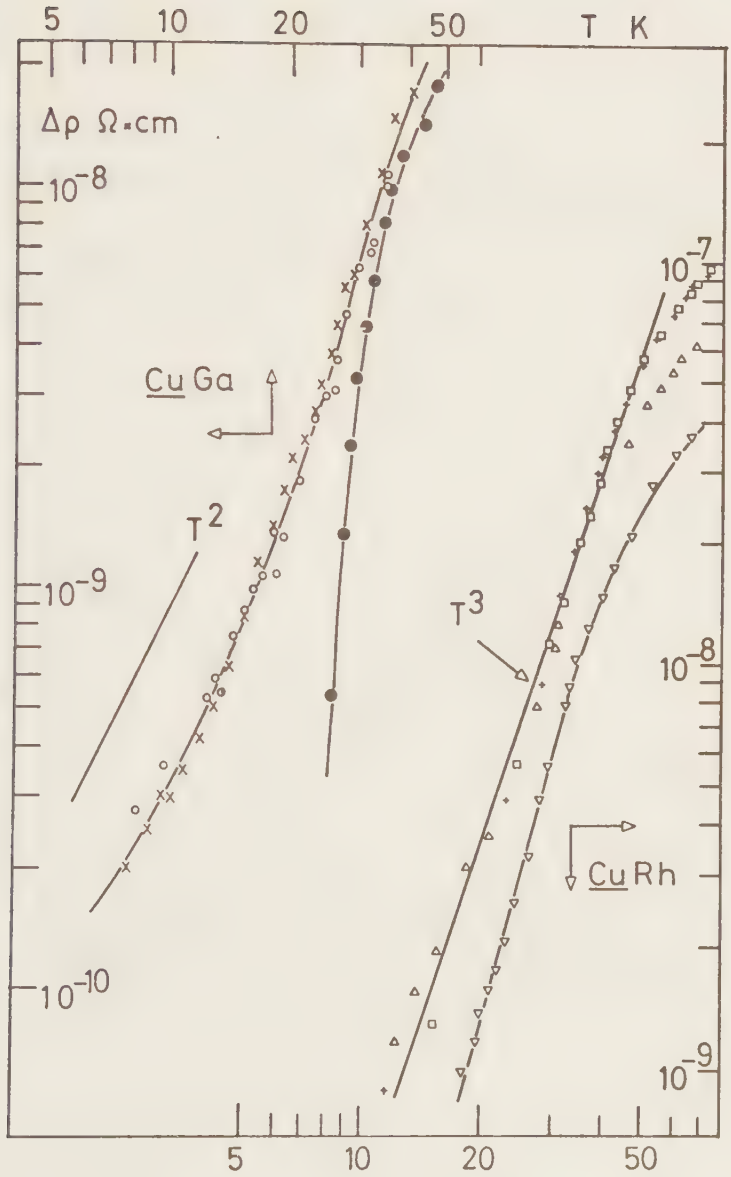


Figure III.7 : Ecarts à la loi de Matthiessen à basse température dans les alliages Cu Ga et Cu Rh. o 8,5‰ (Cu 4N8) ; × 8,5‰ (Cu 6N) ; ● 8‰ (Cu 6N + 17ppmFe) ; ▽ 0,4‰ ; △ 2‰ ; +, □ 10‰.

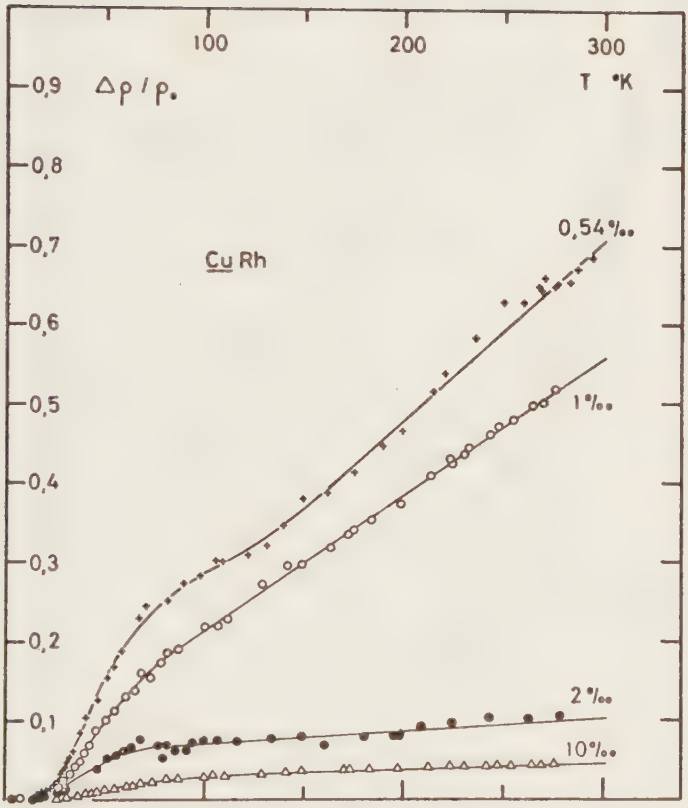


Figure III. 8 : Ecarts à la loi de Matthiessen dans les alliages Cu Rh

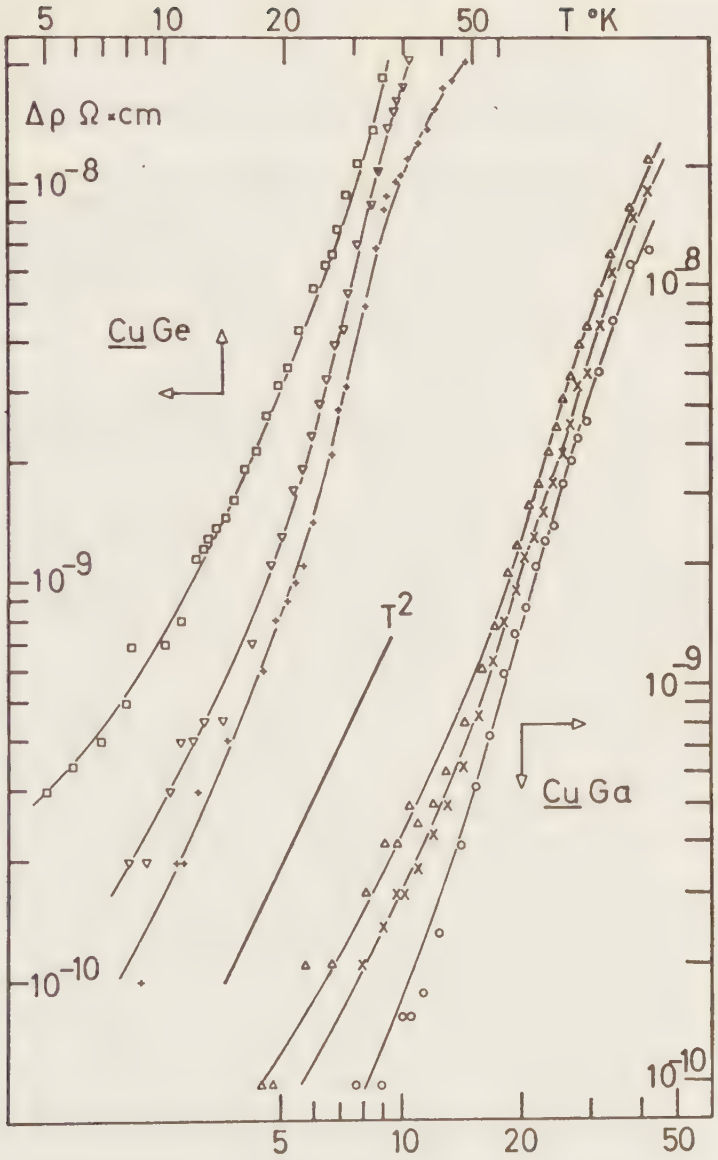


Figure III.9 : Ecarts à la loi de Matthiessen à basse température dans les alliages CuGe et CuGa. + 0,8‰; ▽ 4‰; □ 10‰; ○ 3,5‰; × 8,5‰; △ 16‰.

III - 2.3.2 Ecart à la loi de Matthiessen à haute température. ($T > 40°K$).

Le comportement haute température (fig. III.8) ressemble à celui des alliages Cu Co les plus concentrés, et à celui d'alliages contenant des impuretés s-p (cf. § suivant), bien que la masse atomique des atomes solutés soit nettement plus grande que celle des atomes de la matrice ; il n'y a donc pas d'effet de masse, du moins important. Au-delà de 100°K, l'accroissement de résistivité est linéaire pour toutes les concentrations étudiées.

III - 2.4 Impuretés s-p dans une matrice de cuivre.

2.4.1 Ecart à la loi de Matthiessen à basse température. ($T < 40°K$).

Ainsi qu'il ressort des figures III.9a et III.9b, la variation, à basse température, de la résistivité d'alliages dilués à base de cuivre tel que Cu Ga ou Cu Ge, montre un comportement encore plus complexe que celui des alliages Cu Rh, en ce sens, qu'il n'apparaît pas de loi pouvant s'exprimer en fonction d'une puissance de T : lorsque la concentration en impureté augmente, $\Delta\rho$ se rapproche d'une loi en T^2. Ce comportement pourrait être expliqué, là encore, en tenant compte de l'anisotropie du temps de relaxation et aussi de la présence des processus "U"; cependant, une estimation, même qualitative, est très délicate dans l'état actuel des théories. Par ailleurs, il n'est pas exclu que l'on observe expérimentalement la contribution d'au moins deux processus élémentaires de diffusion ; l'un variera par exemple comme AT^2, et dominera, à basse température, alors que l'autre variera comme BT^5, et sera dominant à plus haute température. Il est certain que dans un domaine de température intermédiaire, on observera une loi phénoménologique du type CT^n ($2 < n < 5$), dépendant de l'importance relative des coéfficients A et B. (Ce point sera aussi discuté pour les alliages ferromagnétiques à base de cobalt, cf. IV - 4.1.). Enfin, ce comportement de la résistivité ne saurait être attribué, ni à la présence d'autres impuretés non magnétiques ($\Delta\rho$ est le même pour des alliages dilués élaborés à partir de cuivre de pureté différente (4N8 et 6N, cf. fig. III.7b)), ni à la présence de traces de fer, qui donnent lieu à des écarts à la loi de Matthiessen, très différents de ceux observés ici. (fig. III.7b).

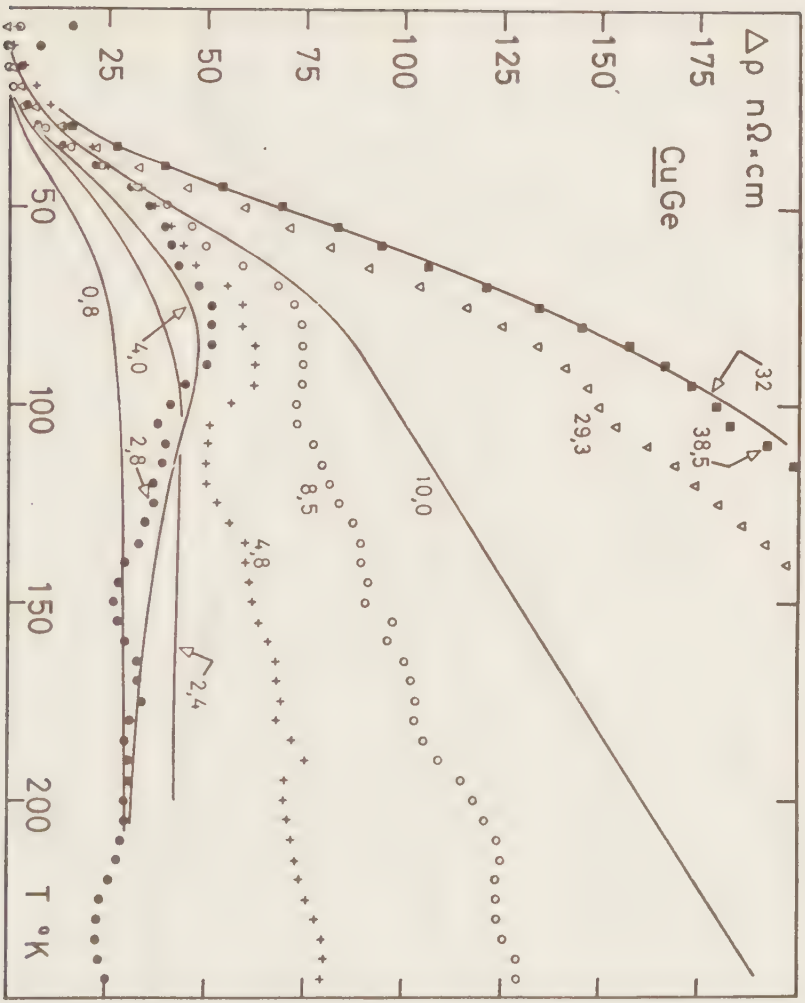


Figure III. 10 : Ecarts à la loi de Matthiessen dans les alliages CuGe. Points expérimentaux : d'après Crisp et coll. (1966). Courbes en traits pleins : nos résultats. Les chiffres désignent les concentrations en impuretés (°/₀₀).

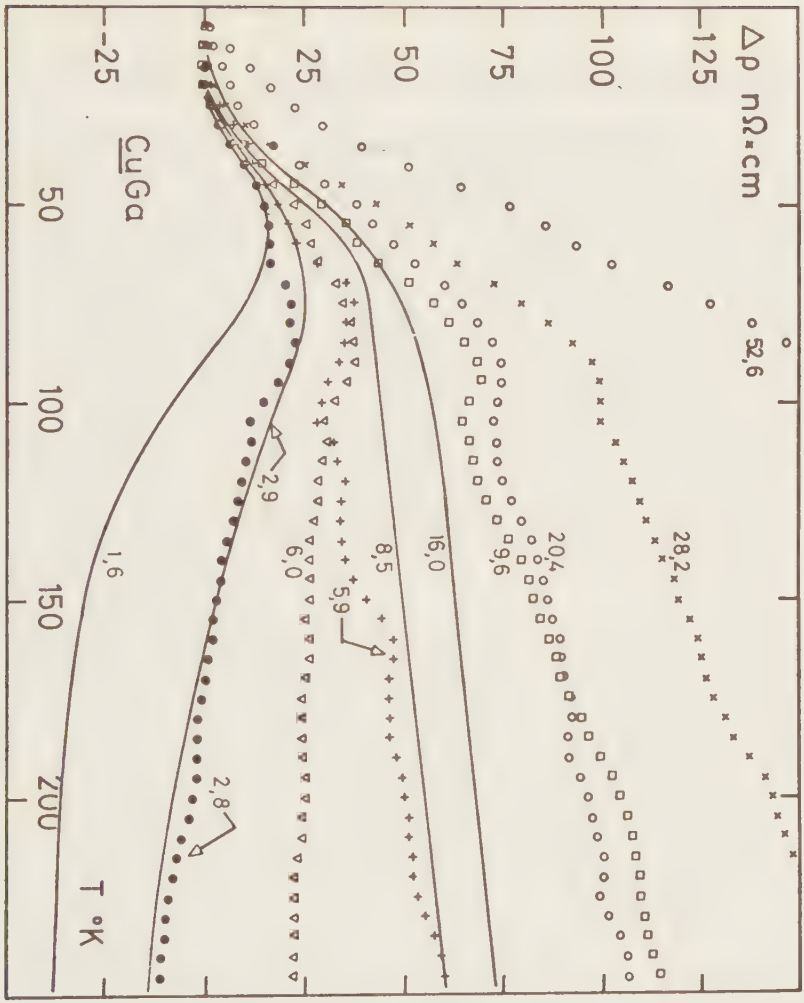


Figure III. 11 : Ecarts à la loi de Matthiessen dans les alliages CuGa. Points expérimentaux : d'après Crisp et coll. (1966). Courbes en traits pleins : nos résultats. Les chiffres désignent les concentrations en impuretés (‰).

III - 2.4.2 Ecarts à la loi de Matthiessen à haute température. ($T > 40°K$).

Le comportement général de la résistivité à haute température est qualitativement en accord avec les résultats d'autres auteurs concernant les alliages Cu Zn (Alley and Serin 1959, Crisp et coll. 1966, Kierspe 1967), Cu Ga (Crisp et coll. 1966, Kierspe 1967), Cu Ge (Crisp et coll. 1966, Dugdale and Basinski 1967). D'une façon générale, il apparaît un maximum, s'estompant au fur et à mesure que la concentration en impuretés croît, se déplaçant légèrement avec la concentration vers des températures plus élevées, et se situant en moyenne autour de 70°K (fig. III. 10 et III. 11). Il est important de noter que pour les plus faibles concentrations en gallium (fig. III. 11), les écarts à la loi de Matthiessen décroissent au-delà de ce maximum, pour atteindre des valeurs négatives. Une contribution négative aux écarts à la loi de Matthiessen n'est donc pas une caractéristique spécifique aux impuretés presque magnétiques.

Pour des températures plus élevées, et pour des concentrations suffisamment élevées ($c_{Ga} > 5°/_{oo}$), la résistivité reste constante ou croît linéairement en fonction de la température.

Le comportement d'ensemble que nous avons observé - à l'exception de celui des alliages Cu Ga pour $c_{Ga} < 5°/_{oo}$ - semble être assez général et caractéristique d'une matrice noble : Dugdale et Basinski (1967) trouvent un comportement similaire pour des alliages Cu Sn et Cu Au ainsi que pour des alliages à base d'or. Il en est de même dans les alliages Cu As (Crisp et coll. 1966). Le même comportement s'observe aussi dans les alliages à base d'or ou de platine (Stewart and Huebener 1970) et d'argent (Dugdale and Basinski 1967). La température correspondant au maximum est essentiellement une caractéristique de la matrice ; cuivre : 60°K à 80°K ; argent 50°K ; or et platine 40°K.

Mentionnons finalement que quelques alliages du type Cu Zn ont été étudiés ; ils présentent un comportement similaire du point de vue de la variation de la résistivité en fonction de la température. Cependant, une détermination précise de la concentration en zinc s'avère délicate, étant donné que plusieurs types de mesures donnent des résultats contradictoires : ainsi, un alliage, dont la concentration nominale était de 0,5 at % Zn, présente une résistivité résiduelle correspondant à une composition de 0,05 at % Zn, alors qu'une analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique donne une concentration de 0,25 at % Zn. Des difficultés métallurgiques similaires ont été observées dans des alliages dilués Cu Zn par d'autres auteurs (Dugdale et Firth 1969, Atkinson 1971).

III -3 Conclusion.

La présente étude a permis de préciser la structure électronique d'une impureté isolée dans une matrice noble tel que le cuivre. Elle met en évidence, dans les alliages Cu Co, une contribution négative aux écarts à la loi de Matthiessen, due probablement aux fluctuations de spin. Elle montre aussi que le pic, qui apparaît dans les écarts à la loi de Matthiessen, se présente à une température sensiblement indépendante de la concentration et du type de l'impureté dissoute dans la matrice ($T_o \# 70°K$) ; ce pic est donc caractéristique de la matrice de cuivre. Par contre, la variation, en fonction de la température, de la résistivité présente un comportement complexe qui ne fait pas apparaître une loi simple comme cela est le cas dans les alliages à base d'aluminium. Cette absence de loi bien définie, à basse température, doit être attribuée, soit à la présence de processus "U", soit à la présence de plusieurs mécanismes de diffusion, agissant simultanément, et dont aucun ne présente un caractère dominant.

CHAPITRE IV.

LA CONDUCTIBILITE A PLUSIEURS BANDES DANS LE COBALT.

CHAPITRE IV LA CONDUCTIBILITE A PLUSIEURS BANDES DANS LE COBALT.

IV - 1 Expression de l'écart à la loi de Matthiessen dans un modèle à deux bandes.

IV - 2 Ecart à la loi de Matthiessen dans les alliages ternaires à base de cobalt.

IV - 3 Séparation des diverses contributions à la résisitivité du cobalt pur.

IV - 4 Interprétation des résultats obtenus - Séparation et variations des résistivités de chaque sous-bande.

4. 1 Origine d'un comportement phénoménologique $\Delta\rho(T) = AT^2 + BT^5$

4. 2 Séparation des différents processus de diffusion.

4. 2. 1 Variation de $\rho_{m\uparrow}$ avec la température.

4. 2. 2 Variation de $\rho_{m\downarrow}$ avec la température.

4. 2. 3 Ordre de grandeur et variation de $\mu = \rho_{m\downarrow}/\rho_{m\uparrow}$.

4. 2. 4 Variation de $\rho_{\uparrow\downarrow}$ avec la température.

IV - 5 Conclusion.

CHAPITRE IV LA CONDUCTIBILITE A PLUSIEURS BANDES DANS LE COBALT.

Dans ce chapitre nous présentons une étude de la résistivité électrique d'alliages dilués à base de cobalt avec des métaux de transition tels que le fer, le chrome, le ruthénium, le rhodium, le rhénium, l'osmium et l'iridium. Les résultats que nous obtenons sont analysés dans un modèle modifié de Mott-Slater à deux bandes, où les électrons de spins opposés contribuent en parallèle aux phénomènes de transport (IV - 1). Dans un premier temps, l'analyse de la résistivité résiduelle d'alliages ternaires a permis de déterminer la contribution des impuretés à la résistivité $\rho_{\circ\sigma}$ dans chaque sous-bande (σ = ↑ ou ↓) (IV - 2). Dans un second temps, l'étude précédente combinée avec les résultats des mesures de résistivité en température variable (4 à 60°K) permet d'obtenir la résistivité de chaque sous-bande de la matrice $\rho_{m\sigma}$ et met, de plus en évidence, l'existence d'un terme de mélange de spin $\rho_{\uparrow\downarrow}$ (IV - 3). Dans chacune des sous-bandes, les résistivités sont analysées en terme de diffusion s-s, s-d, électrons-électrons et électrons-magnons (IV - 4). Cette analyse montre que (i) la variation avec la température de la résistivité dans la bande s↑ du cobalt est identique à celle d'un métal noble tel que le cuivre ou l'argent (ii) la contribution à la résistivité due au mécanisme de diffusion de Baber est très importante (iii) il existe un mécanisme de diffusion s-d dans la bande s↓, ce mécanisme étant bloqué en dessous de 15°K.

IV - 1 Expression de l'écart à la loi de Matthiessen dans un modèle à deux bandes.

Si l'on admet que seules les bandes s - supposées indépendantes - contribuent à la résistivité, et, si la résistivité de la bande $s_\sigma (\sigma = \uparrow, \downarrow)$ est $\rho_\sigma(T)$, la résistivité de l'ensemble est donnée par :

$$\rho(T) = \frac{\rho_\uparrow(T)\,\rho_\downarrow(T)}{\rho_\uparrow(T) + \rho_\downarrow(T)} \qquad (4 - 1)$$

Il est cependant expérimentalement très difficile de mettre en évidence l'existence de plusieurs bandes dans les métaux ferromagnétiques ; en particulier, la détermination de la résistivité de chaque sous-bande est impossible si l'on s'en tient à l'étude des métaux purs. C'est l'étude des alliages qui fournit la meilleure confirmation qualitative d'un modèle à deux courants et permet d'évaluer les résistivités associées à chaque bande de conduction (Fert et Campbell 1968, Fert 1969, Durand 1969, Durand et Gautier 1970). Cette étude a de même montré qu'il est nécessaire d'introduire dans l'expression de la résistivité totale un terme $\rho_{\uparrow\downarrow}$ de mélange de spin résultant du couplage interbande (Fert 1969, Durand 1969, Durand et Gautier 1970). Ce terme tend vers zéro lorsque la température tend vers zéro.

Avec les hypothèses restrictives suivantes (i) les impuretés sont indépendantes (limite diluée : pas d'interaction), (ii) il n'existe que deux courants en parallèle correspondant aux deux bandes de conduction s, (iii) la résistivité dans chaque bande satisfait à la loi de Matthiessen, la résistivité totale de l'alliage de concentration c à la température T a pour expression :

$$\rho(c,T) = \frac{\rho_\uparrow(c,T)\rho_\downarrow(c,T) + \rho_{\uparrow\downarrow}(T)\left[\rho_\uparrow(c,T) + \rho_\downarrow(c,T)\right]}{\rho_\uparrow(c,T) + \rho_\downarrow(c,T) + 4\rho_{\uparrow\downarrow}(T)} \qquad (4 - 2)$$

Dans chaque sous-bande σ, la résistivité est la somme de la résistivité idéale de la matrice $\rho_{m\sigma}(T)$ et de la résistivité due à l'impureté dissoute $c\rho_{\circ\sigma}(T)$:

$$\rho_\sigma(c,T) = \rho_{m\sigma}(T) + c\rho_{\circ\sigma}(T) \qquad (4 - 3)$$

Si de plus la condition

$$\rho_{o\sigma}(T) \gg \rho_{m\sigma}(T),\ \rho_{\uparrow\downarrow}(T) \qquad (4-4)$$

est satisfaite (ce qui devra se vérifier à postériori dans le cas d'une analyse cohérente), l'expression (4 - 2) se met sous la forme (Campbell, Fert et Pomeroy 1967, Fert et Campbell 1968) :

$$\rho(T) = \rho_m + \rho_o + \frac{\rho_{m\uparrow}(T)}{\mu + 1}\left[\frac{\mu - \alpha}{1 + \alpha}\right]^2 + \rho_{\uparrow\downarrow}\left[\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}\right]^2 \qquad (4-5)$$

avec $\mu = \rho_{m\downarrow}/\rho_{m\uparrow}$ et $\alpha = \rho_{o\downarrow}/\rho_{o\uparrow}$

où $\rho_m = \dfrac{\rho_{m\uparrow}(T)\,\rho_{m\downarrow}(T)}{\rho_{m\uparrow}(T)+\rho_{m\downarrow}(T)}$ est la résistivité de la matrice (résistivité idéale)

et $\rho_o = \dfrac{\rho_{o\uparrow}(T)\,\rho_{o\downarrow}(T)}{\rho_{o\uparrow}(T)+\rho_{o\downarrow}(T)}$ est la résistivité résiduelle si $\rho_{o\sigma}(T) = \rho_{o\sigma}(0)$

Toujours dans le cas où la condition (4-4) est vérifiée, les déviations à la loi de Matthiessen - indépendantes de la concentration - seront données par :

$$\Delta\rho(T) = \rho(T) - \rho_m - \rho(0) = \frac{\rho_{m\uparrow}(T)}{\mu + 1}\left[\frac{\mu - \alpha}{1 + \alpha}\right]^2 + \rho_{\uparrow\downarrow}\left[\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}\right]^2 \qquad (4-6)$$

La détermination quantitative des paramètres intervenant dans l'expression (4 - 6) se fait alors en deux temps :

(1) L'évaluation des rapports α est réalisée par une analyse (Léonard et coll., 1969) de la résistivité résiduelle d'alliages ternaires qui ne suppose rien sur la matrice, mais où les impuretés doivent pouvoir être considérées comme isolées (cf. IV - 2).

(2) Dans un second temps, est effectuée une étude de la variation avec la température de la résistivité de plusieurs types d'alliages binaires. Pour chaque température, on détermine un ensemble de valeurs $\rho_{m\uparrow}$, μ, $\rho_{\uparrow\downarrow}$ pour la matrice qui fixe la loi de variation avec la température de la résistivité de chaque sous-bande ainsi que du terme de mélange de spin (IV - 3).

La cohérence de l'analyse est vérifiée par l'accord obtenu entre les déviations à la loi de Matthiessen (L M) calculées et celles déterminées expérimentalement pour l'ensemble des alliages étudiés.

IV - 2 Ecarts à la loi de Matthiessen dans les alliages ternaires à base de cobalt.

Soient deux éléments de transition T_1 et T_2 dissouts dans une matrice M. Si l'alliage ternaire $\underline{M}T_1T_2$ ainsi constitué suit la L M, la résistivité de celui-ci, à une température donnée, aura pour expression :

$$\rho(c_1, c_2) = c_1\rho_{o1} + c_2\rho_{o2} \qquad (4 - 7)$$

où c_1, c_2 sont les concentrations atomiques d'impuretés 1, 2 et où ρ_{o1} et ρ_{o2} sont les résistivités résiduelles des alliages binaires correspondants $\underline{MT}_1$ et $\underline{MT}_2$.

Si la L M n'est pas vérifiée, la résistivité totale des alliages ternaires à base de métaux de transition, peut, dans le cadre d'un modèle à deux courants, se mettre sous la forme (Léonard et coll., 1969) :

$$\frac{\rho(c_1, c_2)}{c_1} = f(c_2/c_1) = f(\lambda)$$

$$\frac{\rho(c_1, c_2)}{c_2} = g(c_1/c_2) = g(\lambda^{-1})$$

la détermination expérimentale des fonctions f et g permet alors, grâce à la méthode de Léonard et coll. (1969) d'évaluer la résistivité due aux impuretés 1 et 2 dans chaque sous-bande.

L'étude de la résistivité résiduelle des alliages ternaires appelle les remarques suivantes :

(i) Afin d'avoir d'importants écarts à L M et donc une bonne précision sur les valeurs des α, il est nécessaire que les deux impuretés de transition T_1 et T_2, dissoutes dans le cobalt, aient des valeurs de α telles que :

$$\alpha_{T_1} < 1 < \alpha_{T_2}$$

L'ordre de grandeur des α est déjà connu (Durand 1969, Durand et Gautier 1970) et il s'avère que le seul élément répondant à la condition $\alpha \neq 1$ est le fer. En conséquence, afin d'avoir une bonne précision, les alliages ternaires devront donc obligatoirement contenir le fer comme impureté. C'est pourquoi nous avons retenu les alliages CoIrFe, CoRuFe, CoOsFe.

(ii) Une analyse cohérente doit fournir des résistivités associées à l'impureté de fer dans chaque sous-bande qui soient indépendantes du type d'alliage ternaire étudié.

(iii) La méthode d'analyse utilisée n'est valable que si les interactions entre impureté sont négligeables. S'il en est ainsi - et c'est ce qui a été vérifié pour les alliages étudiés ici - l'aimantation moyenne d'un alliage ternaire $\bar{\mu}(c_1, c_2)$ est le résultat d'une loi de superposition (Loegel 1969, 1970) :

$$\bar{\mu}(c_1, c_2) = \mu_{Co} + c_1 \left[\frac{d\bar{\mu}_1}{dc_1}\right]_{c_1=0} + c_2 \left[\frac{d\bar{\mu}_2}{dc_2}\right]_{c_2=0} \qquad (4-8)$$

Dans la relation (4 - 8), μ_{Co} représente l'aimantation du cobalt pur, $(d\bar{\mu}_i/dc_i)_{c_i=0}$ représentent les variations d'aimantation des alliages binaires correspondants dans la limite d'une dilution infinie.

Le tableau IV. 1 résume les résultats de notre analyse à 4,2°K. Y sont également indiquées les valeurs de α obtenues à 77°K et 300°K à partir d'une autre méthode de décomposition (Durand 1969, Durand et Gautier 1970, Durand 1973). L'ensemble des valeurs obtenues est cohérent, aussi bien du point de vue ordre de grandeur, que du point de vue de la variation avec la température. En particulier, la très faible variation des résistivités $\rho_{o\uparrow}$ et $\rho_{o\downarrow}$ entre 4,2°K et 77°K justifie à postériori l'hypothèse introduite par Durand (1969), selon laquelle la L M est valable dans chaque sous-bande σ.

		4,2°K	77°K	295°K
CoIrFe	$\rho_{Fe\uparrow}$	$0,54_1$		
	$\rho_{Fe\downarrow}$	$6,6_2$		
	α_{Fe}	$12,2_5$		
	$\rho_{Ir\uparrow}$	11,69	11,85	16,40
	$\rho_{Ir\downarrow}$	3,82	3,75	3,45
	α_{Ir}	0,327	0,316	0,213
CoRuFe	$\rho_{Fe\uparrow}$	$0,54_1$		
	$\rho_{Fe\downarrow}$	$6,6_7$		
	α_{Fe}	$12,3_2$		
	$\rho_{Ru\uparrow}$	22,4	23,8	35,4
	$\rho_{Ru\downarrow}$	4,86	4,80	4,50
	α_{Ru}	0,217	0,202	0,127
CoOsFe	$\rho_{Fe\uparrow}$	$0,54_0$		
	$\rho_{Fe\downarrow}$	$6,7_2$		
	α_{Fe}	$12,4_2$		
	$\rho_{Os\uparrow}$	23,55	23,75	34,0
	$\rho_{Os\downarrow}$	6,84	6,80	6,40
	α_{Os}	0,290	0,286	0,188

Tableau IV. 1 : résistivité dans chaque bande ρ_{To} ($\mu\Omega$cm /%at.) et coefficients α_T obtenus à partir de l'analyse des résistivités résiduelles des alliages ternaires CoT_1T_2 (T_2 = Fe)

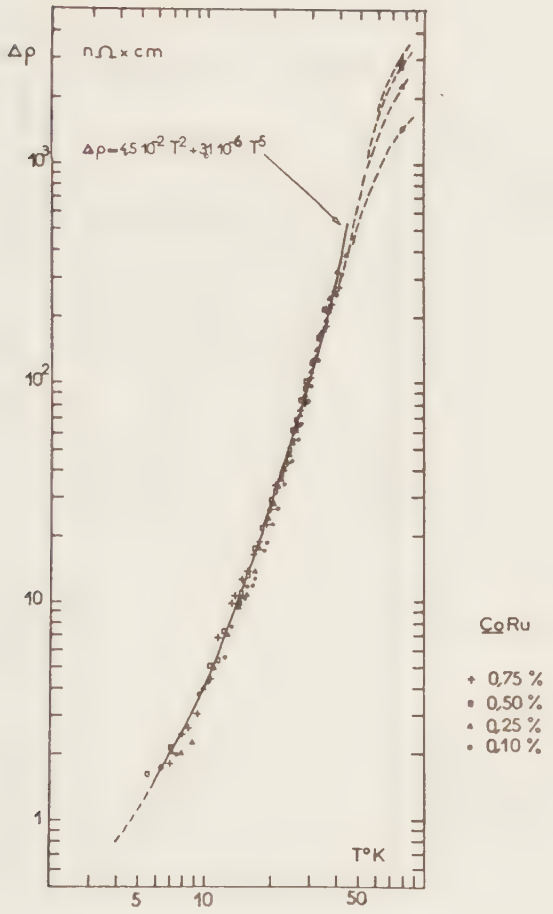


Figure IV. 1 : Ecarts à la loi de Matthiessen dans les alliages Co Ru

Figure IV. 2 : Ecarts à la loi de Matthiessen dans les alliages Co Os.

IV - 3 Séparation des diverses contributions à la résistivité du cobalt pur.

La méthode d'analyse que nous avons utilisée, fait, non seulement ressortir la nécessité de l'existence d'un terme de mélange de spin dans le cobalt comme cela a déjà été le cas pour le fer et le nickel (Fert et Campbell 1968, Fert 1969, Durand 1969, Durand et Gautier 1970), mais encore permet une estimation quantitative ; dans tout le domaine de température étudié (4°K - 40°K) nous obtenons la variation du terme de mélange de spin et de la résistivité dans chaque sous-bande du cobalt. La détermination de ces trois termes sera d'autant plus précise que les alliages dilués binaires présenteront des écarts à la L M plus grands. Les mesures de résistivité résiduelle (Durand 1969, Durand et Gautier 1970) déjà faites par ailleurs sur les alliages binaires, les mesures de moments magnétiques (Loegel 1969, 1970) et les renseignements fournis par les alliages ternaires nous ont donc amené à choisir les alliages du type : CoRu, CoOs, CoIr, CoFe, CoRe, CoCr.

L'analyse des déviations à la L M, pour tous les alliages étudiés montre que celles-ci suivent une loi du type (fig. IV. 1 et IV. 2) :

$$\Delta\rho = AT^2 + BT^5 \qquad (4 - 9)$$

au moins jusqu'à 30°K. Le coefficient A, ainsi qu'on peut le voir dans le tableau IV. 2, n'est cependant pas indépendant de l'impureté de transition dissoute dans la matrice et on peut déjà en conclure que l'identification du terme phénoménologique en T^2 au terme de mélange de spin, ainsi que l'ont fait Campbell et Fert (1968) dans le cas du nickel, n'est qu'une première approximation.

	CoRu	CoOs	CoIr	CoCr	CoRe	CoFe	Co
A	4,5	4,0	3,0	3,0	3,0	1,25	1,06
B	3,1	3,5	4,1	3,6	4,8	$\neq 0$	0,86

Tableau IV. 2 : Valeurs des coefficients A (10^{-2} nΩ cm/(°K)^2) et B (10^{-6} nΩ cm/(°K)^5) pour différentes impuretés de transition dissoutes dans le cobalt.

Le terme en T^2 - comme il sera démontré dans la suite - ne résulte pas uniquement du terme de mélange de spin, mais contient également les contributions des résistivités $\rho_{m\uparrow}$ et $\rho_{m\downarrow}$.

Pour effectuer la séparation des diverses contributions à la résistivité électrique, nous avons fait usage de la relation (4 - 6). Cette expression des écarts à la L M est indépendante de la concentration et n'est valable que si la relation (4 - 4) est vérifiée. Les écarts expérimentaux à la L M observés pour nos alliages sont sensiblement indépendants de la concentration ($0,1\ \% < c < 1\ \%$) et la condition (4 - 4) est vérifiée à postériori.

Dans le cas particulier des alliages CoFe, le second membre de l'expression (4 - 6) est dominant, en raison de la valeur particulière de α_{Fe} ($\alpha_{Fe} > 1$) ; ce seront donc les valeurs expérimentales des écarts à la L M des alliages CoFe qui fixeront l'ordre de grandeur du terme de mélange de spin pour les températures inférieures à 20°K. Au-dessus de 20°K, la condition restrictive (4 - 4) n'est plus vérifiée dans le cas de ces alliages.

Si l'on a déterminé la résistivité de la matrice ρ_m d'une part, et les déviations à la L M pour deux alliages $\Delta\rho_1$ et $\Delta\rho_2$ d'autre part, les valeurs de μ, $\rho_{m\uparrow}$, $\rho_{\uparrow\downarrow}$ sont données à chaque température par un système de trois équations couplées à trois inconnues :

$$\rho_m = \frac{\mu\rho_{m\uparrow}^2 + (\mu+1)\,\rho_{\uparrow\downarrow}\rho_{m\uparrow}}{(\mu+1)\rho_{m\uparrow} + 4\rho_{\uparrow\downarrow}} \qquad (4-10a)$$

$$\Delta\rho_1 = \frac{\rho_{m\uparrow}}{\mu+1}\left[\frac{\mu-\alpha_1}{1+\alpha_1}\right]^2 + \rho_{\uparrow\downarrow}\left[\frac{1-\alpha_1}{1+\alpha_1}\right]^2 \qquad (4-10b)$$

$$\Delta\rho_2 = \frac{\rho_{m\uparrow}}{\mu+1}\left[\frac{\mu-\alpha_2}{1+\alpha_2}\right]^2 + \rho_{\uparrow\downarrow}\left[\frac{1-\alpha_2}{1+\alpha_2}\right]^2 \qquad (4-10c)$$

Cependant, en raison des incertitudes sur les écarts à la LM, $\Delta\rho_i$, qui sont à basse température de l'ordre de 10 %, nous avons préféré employer une autre méthode : nous déterminons les valeurs de $\rho_{m\uparrow}$, $\rho_{\uparrow\downarrow}$, et μ concordant le mieux avec les résultats expérimentaux concernant la matrice (ρ_m) et les déviations à la L M de quatre alliages binaires (CoRu, CoOs, CoIr, CoFe.)

La cohérence des résultats obtenus est vérifiée par le fait que les déviations expérimentales à la L M des alliages CoRe et CoCr (qui n'ont pas été utilisés pour faire la séparation exposée précédemment) sont en accord avec les déviations calculées à partir de la relation (4 - 6) en utilisant les valeurs de $\rho_{m\uparrow}$, $\rho_{\uparrow\downarrow}$ et μ obtenues à partir de l'analyse des écarts à la L M présentés par les quatre autres alliages.

On a pu ainsi déterminer les valeurs de μ, $\rho_{m\uparrow}$, $\rho_{\uparrow\downarrow}$ (fig. IV. 3 et tableau IV. 3) entre 4°K et 50°K. L'accord entre les déviations calculées et expérimentales étant réalisé à mieux que 10 %.

Sur le même tableau sont portés les ordres de grandeur de ces mêmes variables à 77°K et 300°K. Cette estimation a été faite (Loegel 1969) en utilisant la relation générale (4 - 2) et en tenant compte des résultats obtenus à plus basse température et des ordres de grandeur déjà connus (Durand 1969, Durand et Gautier 1970).

T°K	4	7	10	15	20	30	40	45	50	77	295
μ	23	22	21	18	17	15	13,5	13	12,5	12	8
$\rho_{m\uparrow}$	0,046	0,12	0,25	0,9	2,5	11	35	50	80	$\#$ 500	$\#$ 5000
$\rho_{\uparrow\downarrow}$	0,32	1,04	2,0	5,0	10	35	90	120	140	$<$ 250	$\#$ 750
$\rho_{m\downarrow}$	1,06	2,6	5,25	16,2	42,5	165	473	650	1000		

Tableau IV. 3 : Résistivité associée à chaque bande $\rho_{m\sigma}$, terme de mélange de spin $\rho_{\uparrow\downarrow}$ (exprimés en nΩcm) et coefficient μ dans le cobalt pur entre 4°K et 50°K. Valeurs estimées à 77°K et 295°K (voir texte).

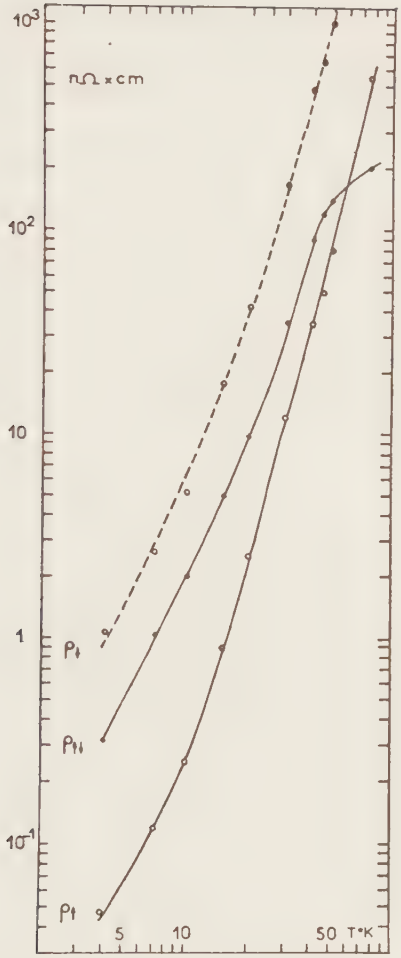


Figure IV. 3 : $\rho_{m\uparrow}$, $\rho_{m\downarrow}$ et $\rho_{\uparrow\downarrow}$ dans le cobalt pur. Valeur à 77°K d'après Durand and Gautier (1970).

IV – 4 Interprétation des résultats obtenus.

4. 1 Origine d'un comportement phénoménologique $\Delta\rho(T) = AT^2 + BT^5$.

La méthode de séparation exposée précédemment et appliquée aux alliages à base de cobalt montre que les termes $\rho_{m\uparrow}$, $\rho_{\uparrow\downarrow}$ et $\rho_{m\downarrow}$ suivent une loi phénoménologique du type $AT^2 + BT^5$ et cela au moins jusqu'à 30°K:

$$\rho_{m\uparrow} = 0{,}27\ 10^{-2}T^2 + 3{,}8\ 10^{-7}T^5 \quad (n\Omega cm)$$
$$\rho_{\uparrow\downarrow} = 2{,}0\ 10^{-2}T^2 + 6{,}0\ 10^{-7}T^5 \quad (n\Omega cm) \qquad (4-11)$$
$$\rho_{m\downarrow} = 5{,}8\ 10^{-2}T^2 + 56\ 10^{-7}T^5 \quad (n\Omega cm)$$

Si l'on reporte ces valeurs dans l'expression de la résistivité de la matrice (cf. (4 – 2) pour c = 0), nous obtenons une fraction rationnelle dont la dépendance avec la température est complexe, alors que la décomposition faite directement sur les résultats expérimentaux donne une fonction de la forme:

$$\rho_m(T) = 1{,}06\ 10^{-2}T^2 + 8{,}6\ 10^{-7}T^5$$

Cependant, les deux fonctions présentent le même comportement au moins entre 4°K et 30°K (Loegel 1969)

De même, nous retrouvons un résultat analogue pour les alliages dilués de métaux de transition; ainsi, dans le cas des alliages CoRu, la décomposition expérimentale directe donne, pour l'écart à la L M:

$$\Delta\rho(\underline{Co}Ru) = 4{,}5\ 10^{-2}T^2 + 3{,}1\ 10^{-6}T^5 \qquad (4-12)$$

Si l'on porte les valeurs de $\rho_{m\uparrow}$, $\rho_{\uparrow\downarrow}$, $\rho_{m\downarrow}$ données par la relation (4 – 11) dans l'expression des écarts à la L M (4 – 6), on obtient:

$$\Delta\rho(\underline{Co}Ru) = \frac{50{,}6\ 10^{-4}T^2 + 7{,}32\ 10^{-7}T^5 + 3{,}27\ 10^{-11}T^8}{8{,}9\ 10^{-2} + 87{,}6\ 10^{-7}T^3} \qquad (4-13)$$

Là encore, les deux fonctions (4 –12) et (4 –13) prennent les mêmes valeurs pour des températures comprisent entre 4°K et 30°K, aucun terme de (4 –13) n'étant négligeable dans le domaine de température considéré.

Les lois ($AT^2 + BT^5$) que suivent la résistivité du cobalt et les déviations à la L M d'alliages dilués de métaux de transition, ne sont que phénoménologique: la variation en T^2 ne traduit pas uniquement la contribution du

terme de mélange de spin $\rho_{\uparrow\downarrow}$, et le comportement en T^5 à plus haute température ne correspond pas directement au phénomène de diffusion du type Bloch-Grüneisen.

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons étudier directement l'origine des résistivités $\rho_{m\sigma}$, $\rho_{\uparrow\downarrow}$ en fonction des processus fondamentaux de diffusion.

IV - 4.2 Séparation des différents processus de diffusion.

Chaque bande s_σ possède une résistivité propre $\rho^\circ_{m\sigma}$ lorsqu'elle est considérée isolément. Un terme de couplage est introduit en présence d'une autre bande, dû au mécanisme de diffusion électrons-magnons. Enfin, l'existence d'une bande d↓ incomplètement remplie entraîne :
(i) dans la bande s↑ des transitions s↑ - d↓.
(ii) dans la bande s↓, des transitions s↓ - d↓ dues aux diffusions électrons-électrons (Baber) et électrons-phonons.
Pour une discussion plus détaillée des diverses contributions à chaque bande on se réfèrera à Durand (1969), Loegel (1969), Fert (1970), Hugel (1971).

IV - 4.2.1 Variation de $\rho_{m\uparrow}$ avec la température.

La bande s↑ doit contenir un terme de diffusion s-s ($\rho^\circ_{m\uparrow}$) obéissant à une loi de Bloch-Grüneisen, et des termes de diffusion dus aux contributions des magnons, présentant une variation proportionnelle au carré de la température sur tout le domaine de température étudié ($T \leqslant 77°K$) puisque la température maximum du spectre de magnons est très supérieure aux températures considérées ($\Theta_s > 2000°K$) (Shirane et coll. 1968, Wolfarth 1970).

Pour $T \ll \Theta_D$, Θ_s (c'est-à-dire pour $T \leqslant 30°K$) nous obtenons expérimentalement la loi :

$$\rho_{m\uparrow} = 0,27\ 10^{-2} T^2 + 3,8\ 10^{-7} T^5 \qquad (T \leqslant 30°K)$$

Le terme variant proportionnellement à T^2 est considéré comme provenant des interactions électrons-magnons ; cette interprétation doit être justifiée à postériori par la variation du terme $\rho^\circ_{m\uparrow}$ qui doit suivre, en

principe, une loi de Bloch-Grûneisen.

De fait, les résultats expérimentaux montrent que, dans tout le domaine étudié ($T \ll \Theta_s$) la résistivité $\rho_{ss}(T) = \rho_{m\uparrow} - 0,27\ 10^{-2} T^2$ suit une loi de Bloch-Grüneisen.

$$\rho_{ss}(T) = 2,24\ 10^4 \left[J_5\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \right] \left[\frac{T}{\Theta_D} \right]^5 \qquad (n\Omega cm)$$

avec $\Theta_D = 380°K$

$\rho_{ss}(T)$ doit être identifié avec le terme $\rho^{\circ}_{m\uparrow}$. Sur tout le domaine de température étudié (Fig. IV.4) le comportement de la résistivité associée à la bande s↑, $\rho_{ss}(T) = \rho^{\circ}_{m\uparrow}$, est identique à celui d'un métal noble tel que le cuivre ou l'argent, et peut donc être identifié avec la résistivité due aux transitions s↑—s↑ dues aux phonons.

IV - 4.2.2 Variation de $\rho_{m\downarrow}$ avec la température.

Dans la bande s↓, l'expression phénoménologique de $\rho_{m\downarrow}$, valable pour $T < 30°K$, est donnée par:

$$\rho_{m\downarrow} = 5,8\ 10^{-2} T^2 + 56\ 10^{-7} T^5 \qquad (n\Omega cm)$$

La grande valeur du coefficient du terme en T^2, par rapport à celui que l'on a mis en évidence dans la bande s↑ s'explique par la présence du terme de diffusion de Baber. Ce terme est approximativement proportionnel au carré de la densité d'états "d" au niveau de Fermi, et est, pour cela, plus important que tout autre terme en T^2 à basse température. Il s'en suit que le coefficient du terme en T^2 doit être proportionnel au carré de la chaleur spécifique, ce qui a été assez bien vérifié par Rice (1968), pour les éléments de transition tels que l'osmium, le rhénium, le platine et le palladium. Si l'on adopte ce schéma pour le cobalt - en faisant intervenir la chaleur spécifique par bande de spin - on obtient un coefficient de $4\ 10^{-2} n\Omega\ cm(°K)^{-2}$ qui est du même ordre de grandeur que celui que nous avons obtenu ($5,8\ 10^{-2} n\Omega\ cm(°K)^{-2}$).

Par contre, le coefficient du terme en T^5 est nettement trop grand si l'on admet que dans la bande s↓, le terme $\rho^{\circ}_{m\downarrow}$ est du même ordre de grandeur que $\rho^{\circ}_{m\uparrow}$, et qu'il suit de même une loi de Bloch-Grûneisen.

Ce désacord s'explique par le fait que le terme phénoménologique en T^5 contient à la fois le terme de diffusion électrons-phonons s-s ($\rho^{\circ}_{m\downarrow}$) et le terme de diffusion s-d ($\rho^{\circ}_{\downarrow d}$).

Dans le modèle proposé par Wilson (1938), la contribution des transitions électrons-phonons $s_{\downarrow}$–$d_{\downarrow}$ est donnée par :

$$\rho^{\circ}_{\downarrow d}(T) = \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \left\{ C \left[J_3\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) - J_3\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) \right] \right\}$$

où C est une constante, Θ_D est la température de Debye et $k_B\Theta_E$ est l'énergie minimum des phonons induisant des transitions s–d, $J_n(X)$ désigne l'intégrale du type Debye :

$$J_n(X) = \int_0^X \frac{y^n}{(e^y - 1)(1 - e^{-y})}\, dy$$

Dans ce modèle, on ne considère que des processus de diffusion normaux et on admet que les surfaces de Fermi s et d sont sphériques.

$\rho^{\circ}_{\downarrow d}$ varie comme T^3 tant que la température T est grande devant la température de blocage du processus Θ_E. Au contraire, à très basse température ($T \ll \Theta_E$), les transitions s–d sont inefficaces et la résistivité $\rho^{\circ}_{\downarrow d}$ tend vers zéro comme $e^{-\Theta_E/T}$.

Nous pouvons avoir un ordre de grandeur du terme $\rho^{\circ}_{\downarrow d}$ si on admet que les bandes s_{σ} ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) étant très semblables, les termes de diffusion s–s $\rho^{\circ}_{m\uparrow}$ et $\rho^{\circ}_{m\downarrow}$ sont égaux : il s'agit là d'une hypothèse vraisemblable puisque l'on sait que les bandes de spin ne sont que très légèrement décalées l'une par rapport à l'autre par l'intermédiaire du potentiel d'échange. Par ailleurs, les résultats que nous obtenons ci-dessous sont indépendants de la valeur précise donnée à la résistivité $\rho^{\circ}_{m\downarrow}$, pourvu qu'elle soit du même ordre de grandeur que $\rho^{\circ}_{m\uparrow}$.

Sur la figure IV. 5, nous reportons la variation en fonction de la température de :

$$\bar{\rho}_{m\downarrow} = \rho_{m\downarrow} - 2{,}24\ 10^{4} \left[J_5\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \right] \left[\frac{T}{\Theta_D} \right]^5 \quad (n\Omega\,cm)$$

Le terme $\bar{\rho}_{m\downarrow}$ doit contenir les contributions électrons-électrons, électrons-magnons et électrons-phonons s–d. Ainsi qu'on peut le voir sur la figure IV. 5, ce terme présente uniquement un comportement en T^2 jusqu'à $T = 15°K = \Theta_E$ (température de blocage des transitions s–d). Au-delà,

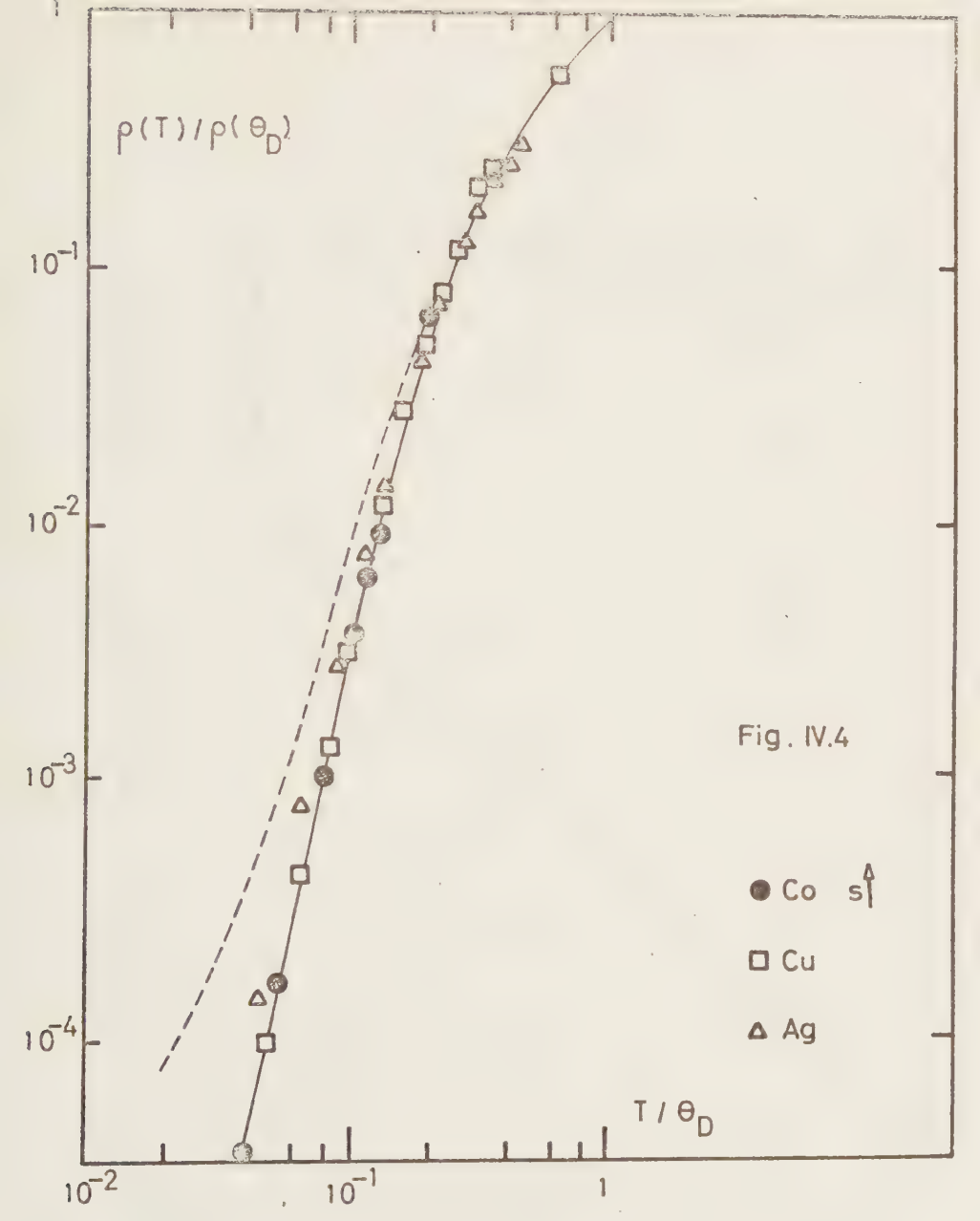


Figure IV.4 : $\rho(T)/\rho(\Theta_D)$ en fonction de la température réduite pour le cuivre, l'argent et la bande s↑ du cobalt.

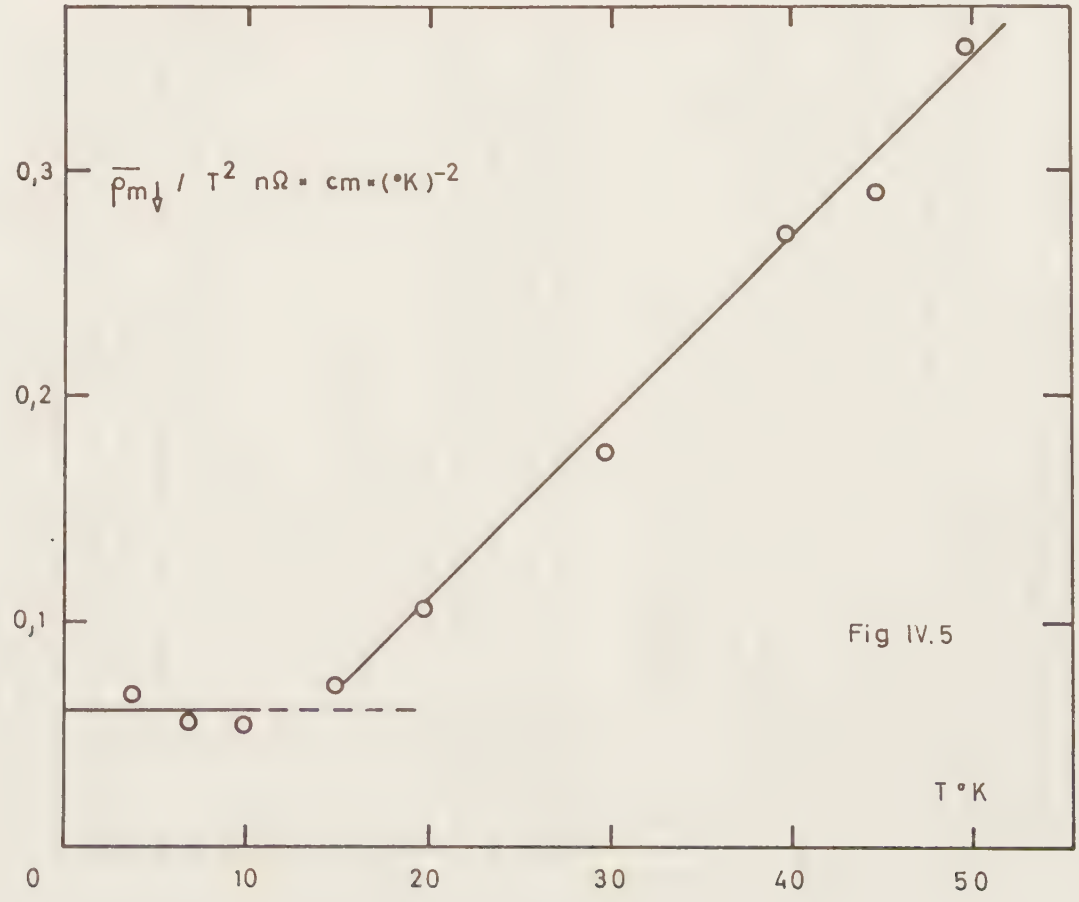


Figure IV.5 : $\rho_{m\downarrow}/T^2$ en fonction de la température dans le cobalt pur.

apparaît un terme supplémentaire en T^3 que nous attribuons aux transitions électrons-phonons s-d.

En conclusion, la grande résistivité de la bande s↓ par rapport à la bande s↑ s'explique donc par la présence dans cette dernière, de phénomène de diffusion électrons-électrons du type Baber (pour $T < 15°K$) et de phénomènes de diffusion électrons-phonons s-d (pour $T > 15°K$). Ces derniers sont bloqués à trés basse température parce que les surfaces de Fermi s↓ et d↓ ne se coupent pas, la distance moyenne entre surface s↓ et d↓ étant de l'ordre de $\delta k/k_s = \Theta_E/\Theta_D \# 4\ 10^{-2}$ où k_s est le rayon de la sphère de Wigner.

IV - 4.2.3 Ordre de grandeur et variation de $\mu = \rho_{m\downarrow} / \rho_{m\uparrow}$ avec la température.

Les valeurs élevées de μ, obtenues à basse température (à 4°K, μ=23), sont en accord avec un modèle de Mott : les transition du type Baber sont dominantes et n'existent que pour la bande d↓, qui est partiellement vide. La décroissance de μ, lorsque la température croît, est en accord avec les résultats déjà obtenus à 77°K et 295°K (Durand 1969, Durand et Gautier 1970).

IV - 4.2.4 Variation de $\rho_{\uparrow\downarrow}$ avec la température.

L'interprétation des variations en température du terme de mélange de spin est plus délicate en raison des différentes contributions qui y participent (électrons-magnons, électrons-électrons) et de l'allure particulière des résultats expérimentaux (saturation de $\rho_{\uparrow\downarrow}$ à haute température, fig. IV. 6). On peut néanmoins remarquer que les interactions électrons-magnons et électrons-électrons présentent un comportement en T^2 : la détermination expérimentale de $\rho_{\uparrow\downarrow}$ présente bien un tel comportement pour $4°K < T < 20°K$. D'autre part, la saturation du terme de mélange de spin pour des températures supérieures à 50°K ne peut être attribuée comme dans le fer (Fert 1969) à des processus de blocage s↑ s↓.

En effet, en admettant des relations de dispersion quadratique pour les électrons des deux directions de spin, décalés par échange, des surfaces de Fermi sphériques et en introduisant une température caractéristique

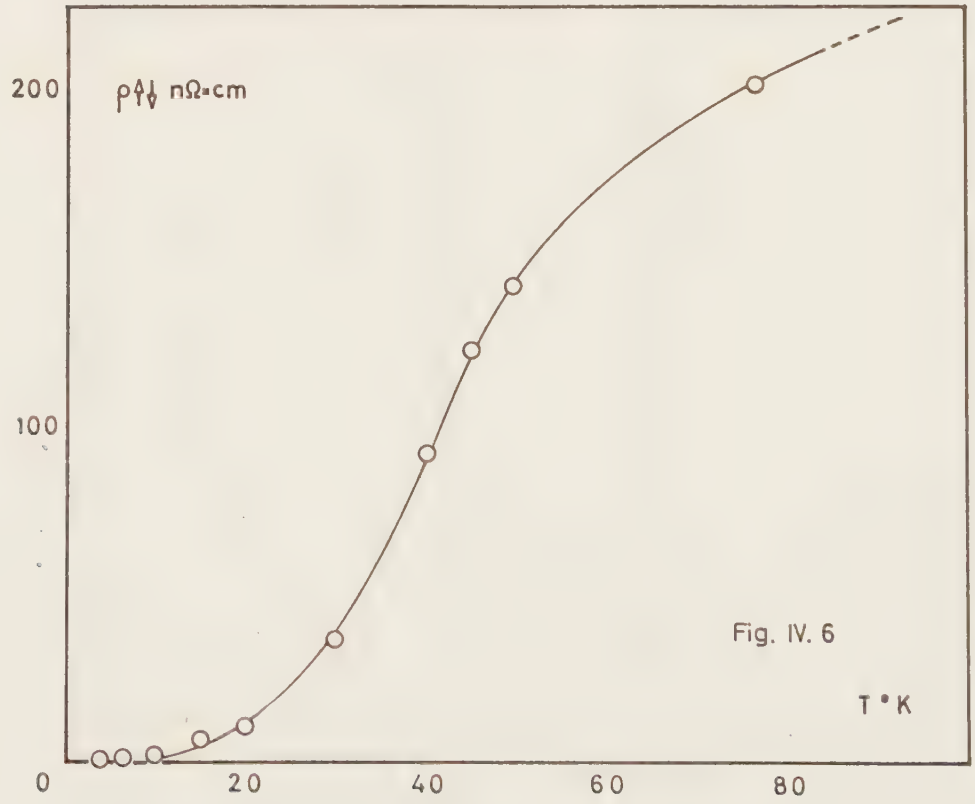
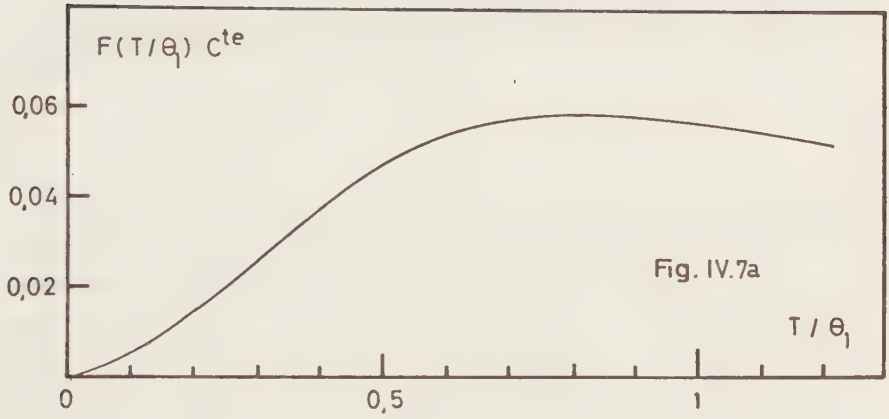


Figure IV. 6 : Variation du terme de mélange de spin, dans le cobalt pur, en fonction de la température.



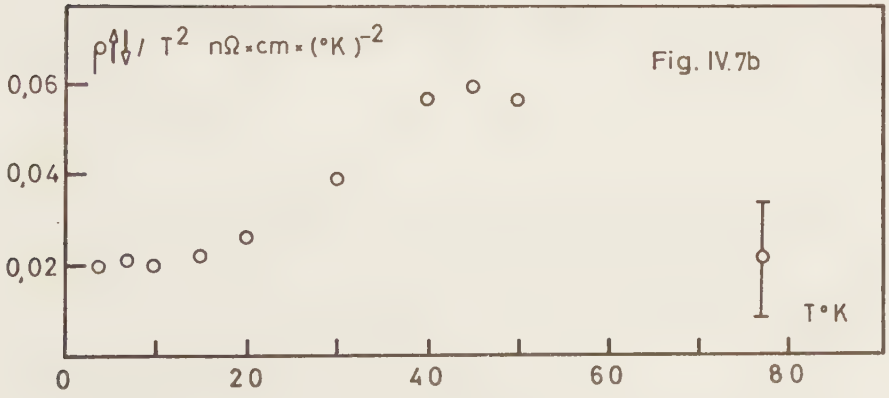


Figure IV.7 : Variation du terme de mélange de spin du cobalt pur, en fonction de la température, comparée a la fonction $F(T/\Theta_1)$ (Fert 1969).

$\Theta_1 = \hbar^2 q^2 / 2k_B \mu$, Fert (1969) obtient :

$$\rho_{\uparrow\downarrow} \propto (k_B T)^2 F\left[\frac{\Theta_1}{T}\right]$$

Dans cette formule, q est le vecteur d'onde minimum du magnon effectuant une transition s↑ s↓, μ est la masse effective du magnon et F(x) est définie par :

$$F(x) = x\left[\frac{xe^x}{e^x - 1} - \mathrm{Log}(e^x - 1)\right]$$

La fonction F passe par un maximum pour $T \# 0,9\ \Theta_1$ (fig. IV.7a). Les transitions électrons-magnons sont bloquées à basse température ($T \ll \Theta_1$, $F(\Theta_1/T) = 0$) puisqu'il faut fournir l'énergie minimum $k_B\Theta_1$ pour faire passer un électron d'une surface de Fermi s_σ à l'autre $s_{-\sigma}$. Dans le cas présent du cobalt, le modèle précédent n'est pas applicable puisque $\rho_{\uparrow\downarrow}/T^2$ ne tend pas vers zéro avec la température (du moins pour $T > 4°K$, fig. IV.7b) ; la variation de $\rho_{\uparrow\downarrow}$ ne peut être obtenue qu'en supposant qu'au moins l'un des termes qui contribuent au couplage interbande n'est pas bloqué. D'autre part, une estimation de la température de blocage des ondes de spin Θ_B montre que celle-ci doit être très petite ($\Theta_B \# 1$ à $2°K$) de sorte que les processus électrons-magnons ne sont pas bloqués pour $T > 4°K$ et que le maximum de $\rho_{\uparrow\downarrow}/T^2$ vers 50°K ne peut être convenablement attribué à ces transitions.

IV. 5 Conclusion.

L'analyse de la résistivité électrique d'alliages dilués à base de cobalt dans un modèle de Mott-Slater met en évidence dans la matrice de cobalt :

- un terme de diffusion s↑ s↑ identique à celui d'un métal noble (Cu, Ag).
- un terme de Baber dans la bande s↓ du même ordre de grandeur que celui d'un métal paramagnétique, ainsi qu'un terme s↓ d↓ électrons-phonons (bloqué à basse température).
- l'existence d'un terme de mélange de spin.

La méthode de séparation utilisée permet la détermination quantitative, dans un large domaine de température, des résistivités associées à chaque bande de la matrice, ainsi que du terme de mélange de spin. Elle explique

l'origine physique d'un comportement du type $\Delta\rho = AT^2 + BT^5$ pour la matrice et ses alliages dilués, et montre que les résultats expérimentaux ne sauraient être interprétés directement pour en déduire l'ordre de grandeur et la variation avec la température du terme de mélange de spin.

Finalement, cette analyse montre la validité du modèle à deux bandes couplées pour un ferromagnétique fort.

CHAPITRE V.

PROPRIETES DE TRANSPORT DANS LES ALLIAGES CONCENTRES A BASE DE NICKEL.

CHAPITRE V PROPRIETES DE TRANSPORT DANS LES ALLIAGES CONCENTRES A BASE DE NICKEL.

V - 1 Propriétés magnétiques des alliages concentrés à base de nickel.

V - 2 Propriétés de transport dans les alliages concentrés ferromagnétiques à base de nickel.

2. 1 Résistivité résiduelle.

2. 1. 1 Résistivité résiduelle des alliages $Ni_{1-c}Fe_c$ dans la région invar.

2. 1. 2 Résistivité résiduelle des alliages à base de nickel présentant un état lié virtuel vide dans la limite diluée.

2. 2 Variation de la résistivité avec la température dans le domaine ferromagnétique.

2. 2. 1 Alliage $Ni_{1-c}Co_c$.

2. 2. 2 Effet d'une transition ferromagnétique fort-ferromagnétique faible.

V - 3 Influence d'une transition de l'état ferromagnétique vers l'éta para-magnétique sur les propriétés de transport des alliages concentrés à base de nickel.

3. 1 Résistivité et magnétorésistance des alliages $Ni_{1-c}V_c$, $Ni_{1-c}Mo_c$, $Ni_{1-c}Cr_c$, $Ni_{1-c}Ru_c$, $Ni_{1-c}Ir_c$ dans la région de transition magnétique.

3. 1. 1 Résistivité.

3. 1. 2 Magnétorésistance.

3. 2 Propriétés magnétiques des alliages concentrés à base de nickel dans la région de transition magnétique.

3. 2. 1 Analyse dans l'hypothèse d'un type unique d'impuretés magnétiques.

3. 2. 2 Analyse en termes d'impuretés magnétiques et presque magnétiques.

3. 3 Discussion des propriétés de transport des alliages à base de nickel au voisinage de la transition magnétique.

3. 3. 1 Variation de la résistivité en fonction de la température dans les alliages concentrés.

3. 3. 2 Influence des inhomogénéités magnétiques sur les propriétés de transport.

3. 3. 3 Estimation de la température caractéristique des impuretés presque magnétiques à partir de la variation de la résistivité avec la température.

3. 3. 4 Plusieurs types d'impuretés magnétiques contribuent-ils à la résistivité entre 4°K et 300°K ?

3. 3. 5 Effet d'un champ magnétique sur la diffusion des électrons par les inhomogénéités magnétiques.

V – 4 Conclusion.

CHAPITRE V PROPRIETES DE TRANSPORT DANS LES ALLIAGES CONCENTRES A BASE DE NICKEL.

Dans ce chapitre nous présentons les résultats d'une étude des propriétés de transport (résistivité et magnétorésistance entre 4°K et 300°K) dans les alliages concentrés de nickel avec des éléments de transition tels que cobalt, fer, chrome, vanadium, ruthénium, molybdène, iridium. Pour des concentrations élevées en impuretés, les atomes solutés ne peuvent plus être considérés comme étant isolés, et les fluctuations de l'environnement local d'un atome influencent fortement les propriétés magnétiques. Seuls les alliages $Ni_{1-c}Co_c$, qui restent ferromagnétiques forts quelle que soit la concentration, présentent des propriétés de transport et des propriétés magnétiques qui peuvent être décrites qualitativement par un modèle de bandes rigides. Dans tous les autres cas, il apparaît une transition magnétique qui dépend de la nature de l'élément allié au nickel (V - 1). L'étude des propriétés de transport des alliages $Ni_{1-c}Fe_c$ que nous avons faite, met en évidence l'existence d'une transition de l'état ferromagnétique fort vers l'état ferromagnétique faible dans la région "invar" ; une étude similaire du système $Ni_{1-c}Mn_c$, faite par ailleurs, révèle également l'existence d'une telle transition (V - 2). Nous montrons que le comportement de la résistivité électrique dans la zône de transition de l'état ferromagnétique vers l'état paramagnétique ($Ni_{1-c}Cr_c$, $Ni_{1-c}V_c$, $Ni_{1-c}Ru_c$, $Ni_{1-c}Mo$, et $Ni_{1-c}Ir_c$) est du à la présence d'impuretés presque magnétiques et de nuages magnétiques dont nous définissons les propriétés. Cette allure particulière de la résistivité électrique a déjà été observée isolément par d'autres auteurs pour quelques alliages à base de nickel ($Ni_{1-c}Pd_c$, $Ni_{1-c}Rh_c$); nous montrons que le maximum de variation de la résistivité avec la température, observé dans la région de transition entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique, présente un caractère général et constitue un test pour l'existence d'une telle transition. Nous résumons enfin les résultats des mesures de magnétorésistance que nous avons obtenus et nous montrons que les impuretés presque magnétiques, observées en champ nul, peuvent être bloquées par un champ magnétique. Dans la zône de température considérée

(4°K < T < 300°K), le comportement de la résistivité etde la magnéto-résistance (déterminés par ces impuretés presque magnétiques) rend les alliages étudiés ici très similaire au système PdNi (V -`3, V - 4).

V - 1. Propriétés magnétiques des alliages concentrés à base de nickel.

La variation de l'aimantation à saturation, en fonction de la concentration de l'élément allié au nickel, présente un comportement dépendant de la nature magnétique de cet élément. On peut distinguer trois cas :

(i) Alliage ferromagnétique fort ($Ni_{1-c}Co_c$). Les alliages $Ni_{1-c}Co_c$ sont ferromagnétiques forts et de structure cubique face centrée pour des concentrations en cobalt inférieures à 60 %at. La variation de l'aimantation en fonction de la concentration (fig. V. 1) suit la courbe de Slater-Pauling : l'écran se fait donc principalement dans la bande ↓. Les mesures de diffraction de neutrons (Collins and Low 1965) montrent de plus que les moments magnétiques sur un atome de cobalt et sur un atome de nickel sont très bien définis et ne dépendent pas de leurs environnements respectifs.

(ii) Alliage présentant une transition de l'état ferromagnétique fort vers l'état ferromagnétique faible ($Ni_{1-c}Fe_c$, $Ni_{1-c}Mn_c$). Les alliages $Ni_{1-c}Fe_c$ et $Ni_{1-c}Mn_c$ ne suivent plus la courbe de Slater-Pauling pour $c_{Fe} > 50$ %at (Crangle and Hallam 1963) et $c_{Mn} > 6$ %at (Sidorov et coll. 1971) bien que la structure cubique face centrée subsiste. La chute rapide de l'aimantation observée dans ces deux cas doit être attribuée, dans un modèle de bandes, à une transition de l'état ferromagnétique fort vers l'état ferromagnétique faible. (cf. I - 2). Cette interprétation est confirmée expérimentalement par les mesures de chaleur spécifique (Gupta et coll. 1964, Caudron et coll. 1974), de susceptibilité à haut champ (Rode and Krynetskaya 1972) et de pouvoir thermoélectrique(Cadeville and Loegel 1973). Bien que l'ensemble de ces résultats expérimentaux concernant les alliages $Ni_{1-c}Fe_c$, ainsi que ceux de résistivité électrique pour les alliages $Ni_{1-c}Fe_c$ (cf. V-2) et $Ni_{1-c}Mn_c$ (Rowlands 1973) soient en accord qualitatif avec les résultats d'un calcul fait dans le cadre de la théorie CPA (Hasegawa and Kanamori 1971, 1972a), ce dernier modèle n'est pas entièrement satisfaisant dans la mesure où il ne tient pas compte de la modification de l'état magnétique des atomes de fer avec l'environnement ; de plus, il donne une variation de la température de Curie en fonction de la concentration en désaccord avec les résultats expérimentaux.

(iii) Alliage avec un élément non ferromagnétique. La décroissance du moment à saturation est linéaire en fonction de la concentration dans la limite diluée (Shull and Wilkinson 1955, Crangle 1955, Crangle and Parsons 1960, Marian 1937, Cadeville and Campbell 1967, Loegel 1970), elle permet

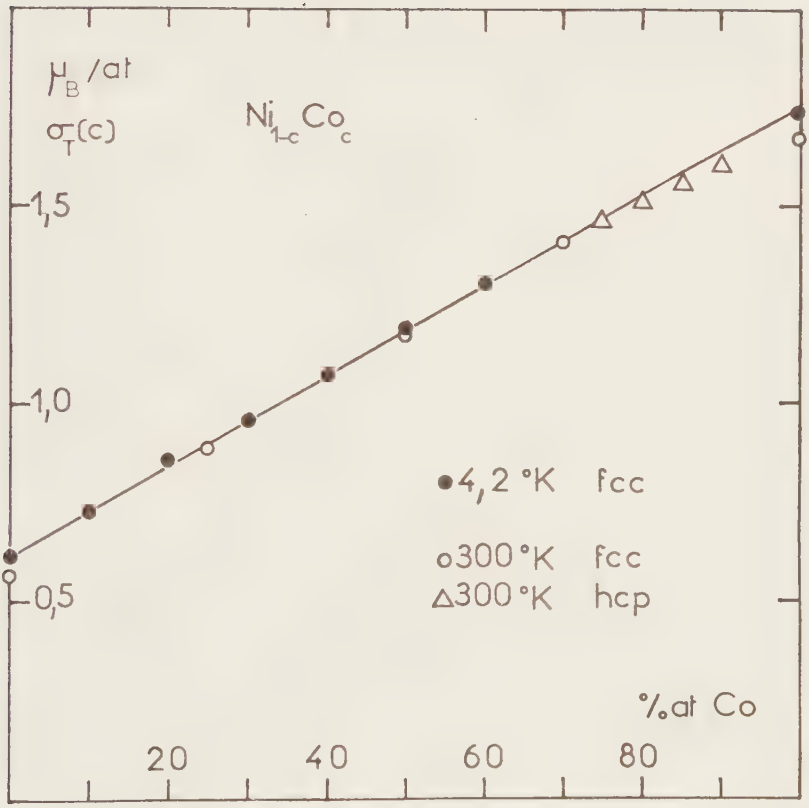


Figure V. 1 : Aimantation à saturation dans les alliages $Ni_{1-c}Co_c$ en fonction de la concentration en cobalt. O, △ d'après Reck and Fry (1969). ● présent travail.

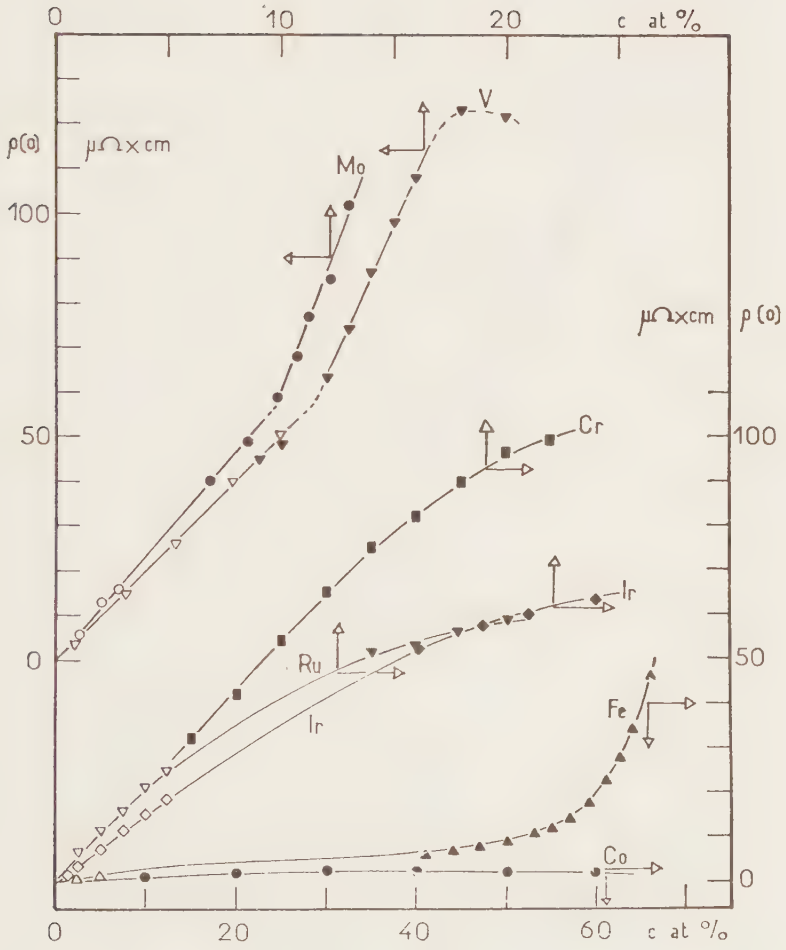


Figure V. 2a : Resistivité résiduelle des alliages concentrés à base de nickel. ▽ Arajs et coll. (1964); △ Farrell and Greig (1968); ○, ▽, ◇, Durand and Gautier (1970). Symboles noirs : présent travail.

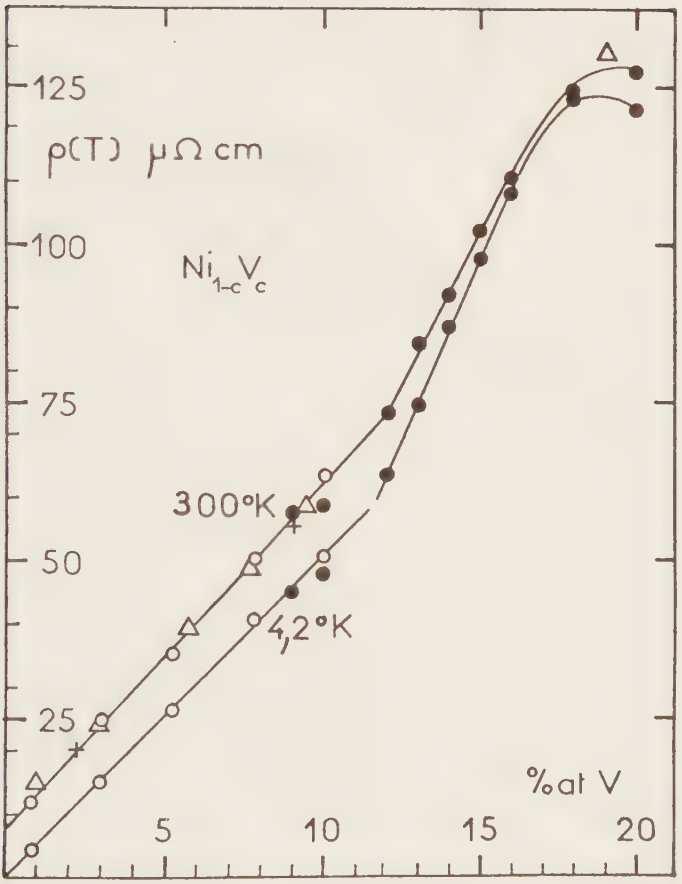


Figure V. 2b : Résistivité résiduelle des alliages $Ni_{1-c}V_c$.
+ Vedernikov and Kolomoets (1961); △ Košter und Gmöhling (1961); ○ Arajs et coll. (1964).
● présent travail.

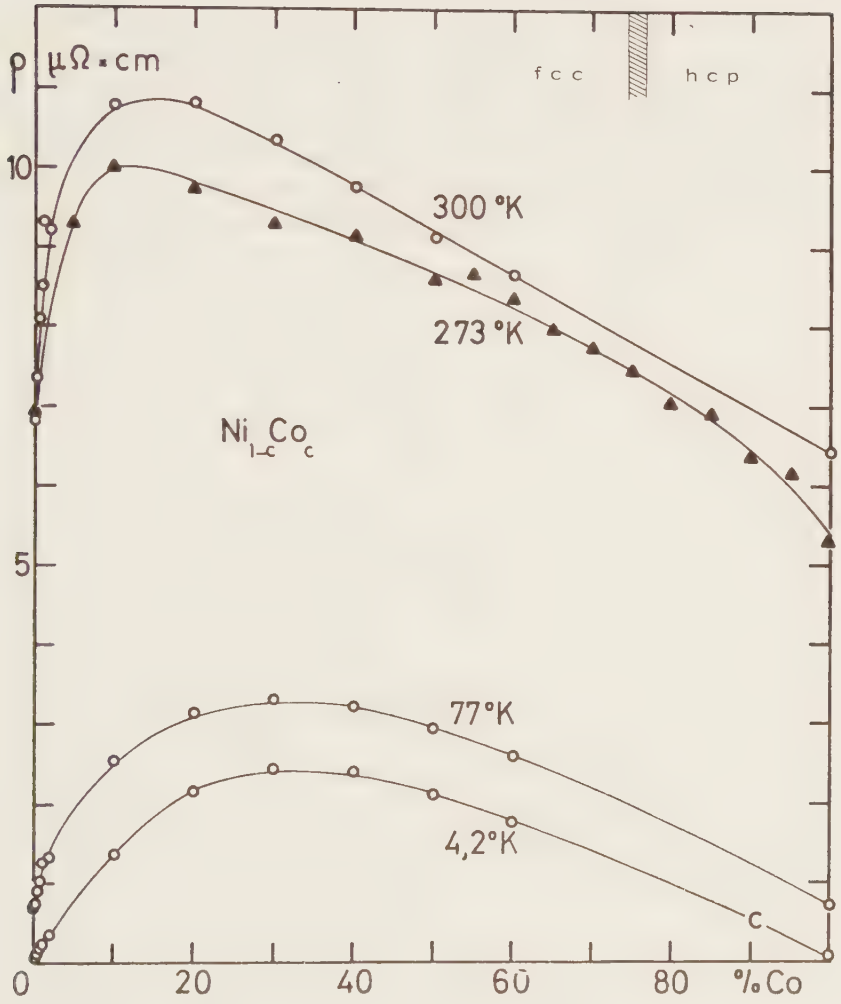


Figure V. 2c : Résistivité résiduelle des alliages $Ni_{1-c}Co_c$. ▲ d'après Broniewski et Pietrek (1935). o présent travail.

de déduire par extrapolation une concentration critique $c = c_{crit}$ (c : concentration de l'élément non ferromagnétique) pour laquelle le ferromagnétisme disparaît. Dans la limite concentrée et pour la région critique, l'alliage, même chimiquement totalement désordonné, présente des inhomogénéités magnétiques (cf. I - 3) qui entraîne l'existence de propriétés de transport caractéristiques qui seront discutées en détail dans le paragraphe V - 3. Nous discutons, auparavent, les propriétés de transport de nos alliages à base de nickel en dehors de la région critique, lorsque ceux-ci restent ferromagnétiques (V - 2).

V - 2 PROPRIETES DE TRANSPORT DANS LES ALLIAGES CONCENTRES FERROMAGNETIQUES A BASE DE NICKEL.

2. 1 Résistivité résiduelle.

Nous avons déjà mentionné (cf. I - 3) que des modèles simples, tels que celui du cristal virtuel prévoient une variation parabolique de la résistivité résiduelle en fonction de la concentration (loi de Nordheim : $\rho_o \propto c-c^2$). Les alliages $Ni_{1-c}Co_c$ présentent bien une allure parabolique ($\rho_o \propto c-ac^2$) de la résistivité résiduelle dans tout le domaine de concentration étudié (fig. V. 2) ($0 < c_{Co} < 60\%$at) ; il en est de même pour les alliages $Ni_{1-c}Fe_c$ en dessous de la région invar. Notons, cependant, que dans les deux cas, le coéfficient a est inférieur à l'unité. Dans le cas des alliages à base de nickel avec des éléments de transition présentant un état lié virtuel partiellement plein dans la limite dilué (alliages du type $Ni_{1-c}Cr_c$, $Ni_{1-c}Ru_c$ et $Ni_{1-c}Ir_c$) nous avons aussi observé une allure parabolique de la résistivité résiduelle en fonction de la concentration (fig. V. 2). Mais, l'analyse montre que la loi $\rho_o(c) = f(c)$ n'est pas du type $c-c^2$, mais $c-ac^2$, où $a \ll 1$; ce comportement est attribué dans la limite diluée aux contributions des impuretés isolées et des paires (Durand 1973). Des écarts très importants à la loi de Nordheim sont observés dans les autres séries d'alliages que nous avons étudiés, soit en raison de l'apparition d'une transition entre les états ferromagnétiques fort et faible ($Ni_{1-c}Fe_c$ dans la région invar), soit en raison de l'existence d'un état lié virtuel vide dans la limite diluée ($Ni_{1-c}V_c$, $Ni_{1-c}Mo_c$).

V - 2. 1. 1 Résistivité résiduelle des alliages $Ni_{1-c}Fe_c$ dans la région invar.

Les alliages $Ni_{1-c}Fe_c$ présentent un accroissement considérable de la résistivité résiduelle lorsque la concentration en fer augmente et dépasse une valeur de 50 %at. (fig. V. 2). Les valeurs les plus élevées de la résistivité résiduelle sont atteintes à la limite d'existence de la phase cubique face centrée ($c_{Fe} \# 70$ %at.). Ce comportement doit être attribué à l'existence d'une transition de l'état ferromagnétique fort ($c_{Fe} < 50$ %at.) vers l'état ferromagnétique faible ($c_{Fe} > 50$ % at.) : une densité d'états d↑ non nulle apparaît au niveau de Fermi aux alentours de la composition équiatomique. La transition magnétique est par ailleurs accompagnée d'un pic de pouvoir thermoélectrique, le maximum ayant lieu pour une concentration en fer de l'ordre de 60 % at. Une analyse cohérente de l'ensemble des résultats concernant la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique a été faite (Cadeville and Loegel 1973). Elle montre que, quelles que soient les valeurs de $\rho_\downarrow$ (pourvu qu'elles soient telles que $0 < \rho_\downarrow < \rho_\downarrow (c \longrightarrow 0)$,), $\rho_\uparrow$ en est indépendant, est constant en-dessous de 40 %at. Fe, et croît très rapidement pour devenir supérieur à $\rho_\downarrow$ pour 63 % at. $< c_{Fe} <$ 65 % at.. Il doit bien en être ainsi si, dans un modèle de bandes, un alliage ferromagnétique fort présente une transition vers un ferromagnétisme faible. A titre d'exemple, rappelons que la résistivité de la bande de spin σ s'exprime en fonction de la densité d'états au niveau de Fermi par la loi :

$$\rho_o \propto c(1-c)\, n_\sigma (\varepsilon_F, c)$$

tandis que le pouvoir thermoélectrique dans chaque bande satisfait à la relation de Mott :

$$S_\sigma \propto \frac{1}{\rho_\sigma} \frac{\delta \rho_\sigma(\varepsilon)}{\delta \varepsilon}\bigg|_{\varepsilon = \varepsilon_F}$$

lorsqu'une méthode de perturbation est valable (cf. I - 3. 1). L'apparition d'une densité d'états d↑ au niveau de Fermi rend également compte de la très importante augmentation de chaleur spécifique et des écarts par rapport

à la courbe de Slater-Pauling.(fig. V. 5)

Des mesures de résistivité électrique ont été publiées récemment sur les alliages $Ni_{1-c}Mn_c$ (Rowlands 1973). Elles montrent un comportement similaire à celui des alliages $Ni_{1-c}Fe_c$ dans la région invar. La résistivité résiduelle augmente considérablement dans la région critique où a lieu la transition de l'état ferromagnétique fort vers l'état ferromagnétique faible ($c \# 6$ % at. Mn), ce qui est aussi attribué par cet auteur à l'apparition d'un pic de densité d'états au niveau de Fermi pour la bande majoritaire.

Notons enfin que le modèle de bandes, que nous utilisons pour interpréter nos résultats, n'est pas en contradiction avec des modèles microscopiques prévoyant des fluctuations de moments magnétiques sur les atomes de nickel et de fer avec leurs environnements. Les expériences d'effet Mössbauer (Window 1971, Rechenberg et coll. 1973, Natta 1973) mettent en effet en évidence l'existence de fluctuations de moments sur les atomes de nickel et de fer, fluctuations qui dépendent de l'environnement et qui peuvent rendre des groupes de quelques atomes de fer non magnétiques.

V - 2. 1. 2 Résistivité résiduelle des alliages à base de nickel présentant un état lié virtuel vide dans la limite diluée.

La résistivité résiduelle des alliages $Ni_{1-c}V_c$ et $Ni_{1-c}Mo_c$ croît linéairement avec la concentration jusqu'à une concentration c_o distincte et inférieure à la concentration c_{crit} ($Ni_{1-c}Mo_c$: $c_o = 9,6$ % at. Mo, $c_{crit} = 10,8$ % at Mo. $Ni_{1-c}V_c$: $c_o = 11,5$ % at. V, $c_{crit} = 12,6$ % at. V). Au-delà de la concentration c_o, la variation de résistivité résiduelle est à nouveau linéaire jusqu'à la limite du domaine d'existence de la solution solide (fig. V. 2), mais la pente $d\rho/dc$ a doublé par rapport à la valeur qu'elle avait dans la région où $c < c_o$. Une analyse aux rayons X a été faite sur les échantillons ayant servi aux mesures de résistivité. Les résultats obtenus montrent que la discontinuité présentée par la résistivité résiduelle n'est pas due à une transition cristallographique : le paramètre de réseau est une fonction linéaire de la concentration et une représentation de la résistivité résiduelle en fonction du paramètre de réseau présente également une discontinuité (fig. V. 3).

Ce comportement particulier de la résistivité résiduelle présente une certaine similitude avec celui des alliages $Ni_{1-c}Fe_c$ ou $Ni_{1-c}Mn_c$ dans

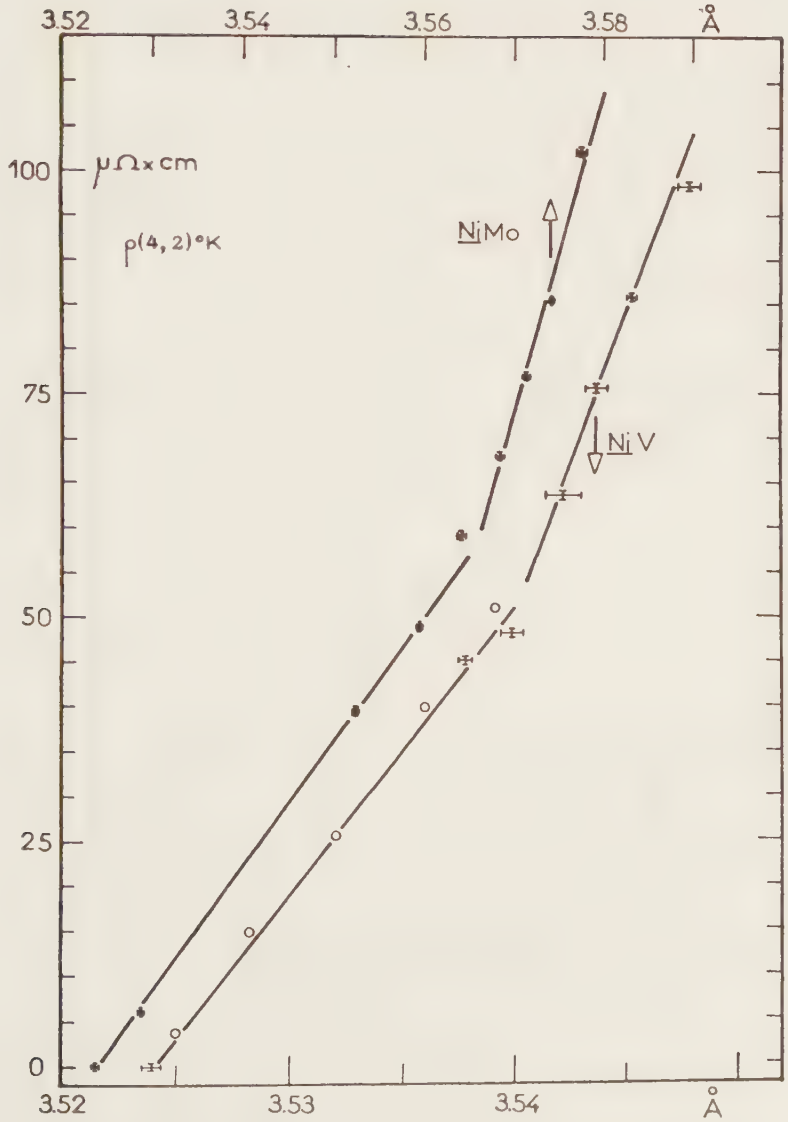


Figure V. 3 : Résistivité des alliages $Ni_{1-c}V_c$ et $Ni_{1-c}Mo_c$ en fonction du paramètre de réseau.

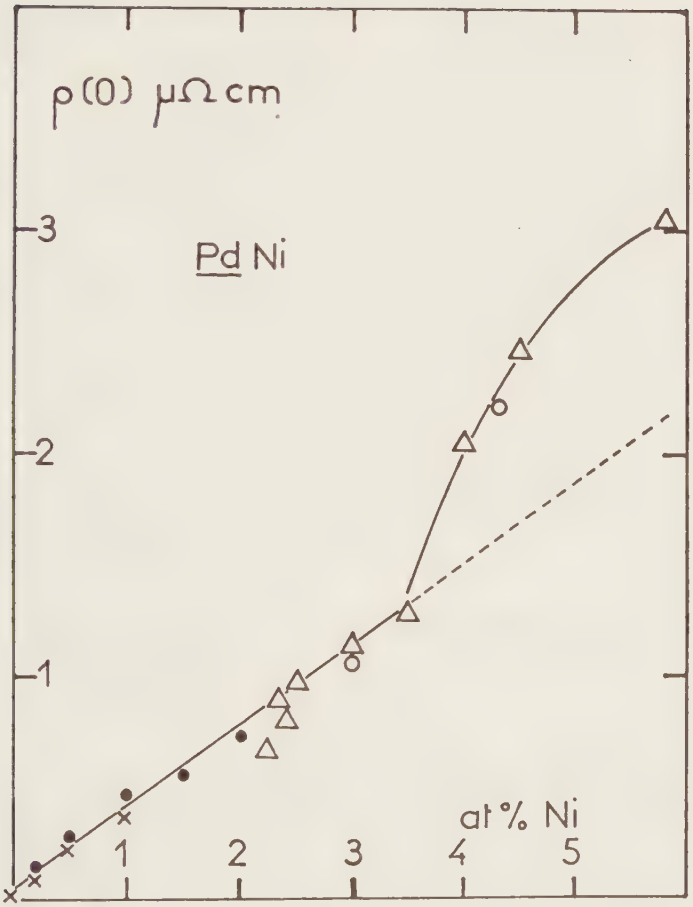


Figure V.4 : Résistivité résiduelle des Alliages Pd Ni . x Schriempf et coll. (1969); ● Purwins et coll. (1971); △ Tari and Coles (1971); ○ Leger and Muir (1972).

la région de transition du ferromagnétisme fort vers le ferromagnétisme faible. Une telle transition dans les alliages $Ni_{1-c}V_c$ et $Ni_{1-c}Mo_c$ n'est pas exclue, avant le passage du ferromagnétisme au paramagnétisme, dans la mesure où les états liés virtuels correspondant aux atomes de vanadium s'élargissent et se recouvrent spatialement, en raison de l'augmentation de la concentration en impuretés. Cependant, une analyse détaillée est extrêmement délicate car il faut, non seulement tenir compte de l'élargissement de l'état lié virtuel, mais encore du déplacement, avec la concentration, des bandes des deux directions de spin, ainsi que de celui du niveau de Fermi.

Remarquons enfin, qu'une discontinuité semblable apparaît dans les alliages du système $Ni_{1-c}Pd_c$ pour $c_o \# 96,5$ % at. Pd (fig. V.4) ; il est très peu probable que cela puisse être attribué à la présence de quelques dizaines de ppm d'une impureté étrangère (cobalt) dans les alliages les plus concentrés en nickel, ainsi que cela a été suggéré par Léger et Muir (1972) : ces résultats, et ceux qui ont été obtenus sur d'autres échantillons par Tari et Coles (1971), sont en effet en bon accord.

V - 2.2 Variation de la résistivité avec la température dans le domaine ferromagnétique.

2.2.1. Alliage $Ni_{1-c}Co_c$.

La variation en température de la résistivité électrique d'alliages cubique face centrée $Ni_{1-c}Co_c$ ne présente aucune particularité, en ce sens qu'elle est analogue à celle du nickel et du cobalt pur et contient un terme en T^2 et un terme en T^5 (cf. table V.1). Les mesures de chaleur spécifique (Gupta et coll. 1964, Caudron et coll. 1974) montrent également une grande similitude de comportement des alliages et des éléments purs. Ceci doit être attribué au fait que la densité d'états de chaque bande de spin évolue peu avec la concentration ($20 < \alpha = \rho_{o\downarrow} / \rho_{o\uparrow} < 30$) ; en raison de la valeur élevée de α la variation avec la température de la résistivité est dominée par la contribution du terme de mélange de spin (cf. IV - 3) qui comporte un terme en T^5 beaucoup plus important dans le cobalt que dans le nickel, ce qui explique le fait que le terme en T^5 devient de plus en plus important, par rapport au terme en T^2, lorsque la concentration en cobalt augmente. On peut de plus en conclure que le désordre statistique qui apparaît dans l'alliage par rapport aux matrices pures, ne contribue que de façon négligeable à la variation totale de la résistivité avec la température, et ne modifie pratiquement pas le terme de mélange de spin $\rho_{\uparrow\downarrow}$.

% at. Co	0	10	20	30	40	50	60	100
$10^2 C$	1,6	1,2	1,0	0,6	0,7	0,6	0,5	1,0
$10^7 D$	3,6	5,8	4,0	3,8	2,9	2,8	2,5	8,6

Tableau V. 1 : alliages $Ni_{1-c}Co_c$. Coefficient C ($n\Omega$ cm $°K^{-2}$) et D ($n\Omega$ cm $°K^{-5}$) correspondant à la décomposition $\rho(T)-\rho(0)=CT^2+DT^5$.

V - 2.2.2 Effet d'une transition ferromagnétique fort-ferromagnétique faible.

Si $\rho(T)$ est la résistivité à la température T et $\rho(0)$ la résistivité résiduelle, la variation avec la température de la résistivité $\rho(T)-\rho(0)$ peut-être représentée phénoménologiquement par la loi

$$\rho(T)-\rho(0) = AT^n$$

Dans le cas des alliages $Ni_{1-c}Fe_c$, n reste toujours légèrement supérieur à 2 et le coefficient A devient très élevé lorsque l'on s'approche de la région critique (c ≠ 60 % at. Fe) (Fig. V. 6). Ceci peut être aisément expliqué par le fait que les diffusions de Baber et électrons-magnons (cf. IV - 4) sont permises pour ces alliages concentrés dans la bande de spin majoritaire ; ces diffusions contribuent à la résistivité selon une loi proportionnelle à T^2.

Pour les alliages $Ni_{1-c}Mn_c$ (Rowlands 1973), la transition ferromagnétique fort - ferromagnétique faible (c ≠ 6 % at. Mn) est également accompagnée d'un important accroissement du coéfficient A dans une analyse phénoménologique du type $\rho(T) - \rho(0) = AT^n$.

Cependant, le fait que n passe en même temps par une valeur minimale bien inférieure à l'unité (c = 7,4 % at. Mn, n = 0,51) est assez surprenant, car aucune théorie concernant les phénomènes de transport ne donne lieu à un comportement du type $T^{1/2}$. Il faut donc admettre la possibilité de processus de diffusion s-d du type Wilson (cf. IV - 4), processus qui sont bloqués en-dessous d'une certaine température (de même que dans la bande s↓ du cobalt pur (cf. IV - 4), et donnant lieu à une variation exponentielle de la résistivité

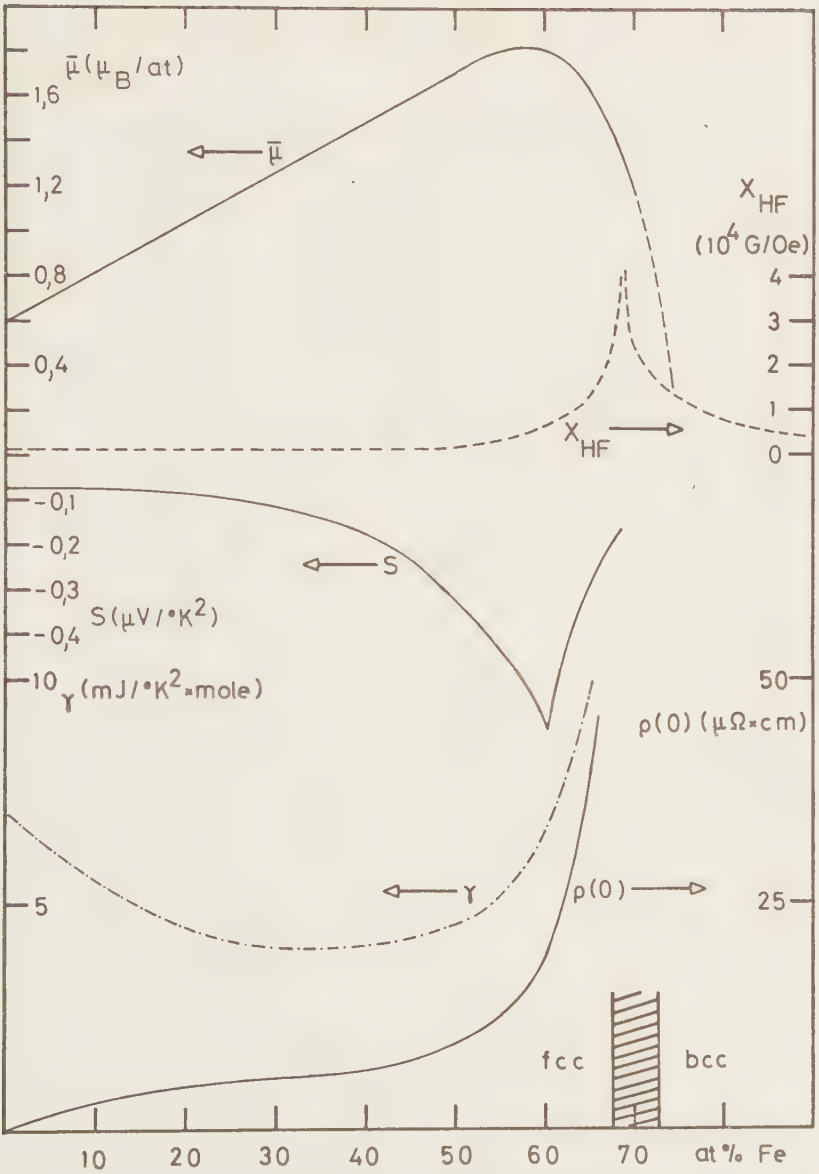


Figure V. 5 : Moment magnétique à saturation μ (Crangle and Hallam 1963), susceptibilité à haut champ X_{HF} (Rode and Kry netskaya 1972), pouvoir thermoélectrique S (Cadeville and Loegel 1973), chaleur spécifique γ (Caudron et coll. 1974) et résistivité résiduelle $\rho(0)$ (présent travail) dans les alliages $Ni_{1-c}Fe_c$.

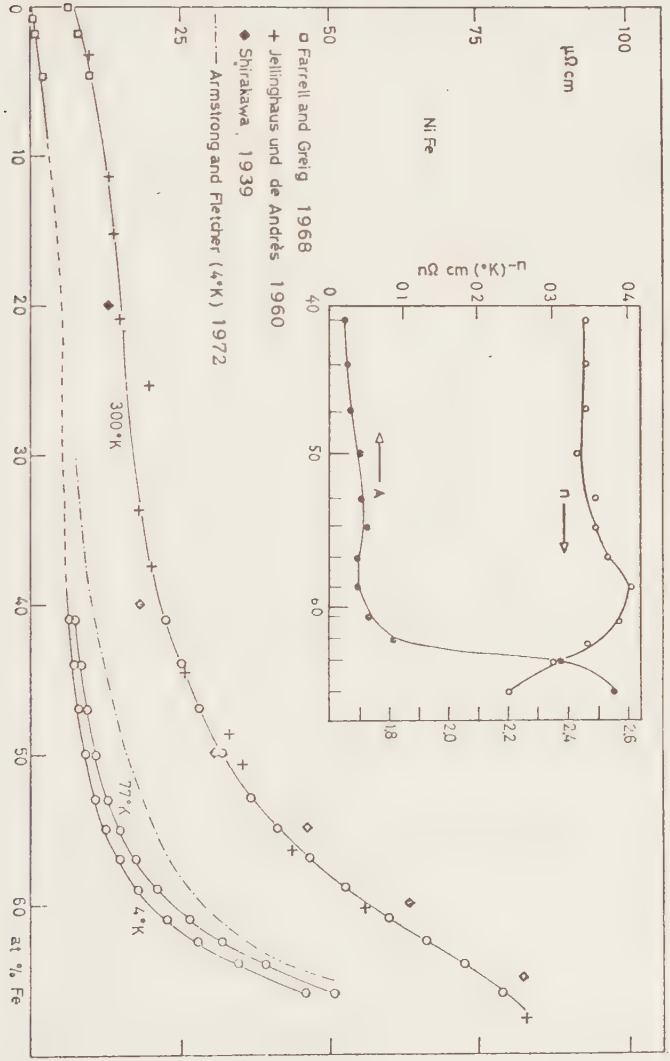


Figure V.6 : Résistivité résiduelle des alliages $Ni_{1-c}Fe_c$.
Encart : coefficient A et exposant n correspondant à l'analyse $\rho(T) - \rho(0) = AT^n$.

de la forme $e^{\Theta/T}$, où Θ est la température de blocage. Dans un certain domaine de température, le comportement de la résistivité pourra alors ressembler à celui que l'on observerait si l'on était effectivement en présence d'une loi en $T^{1/2}$.

En conclusion, nos résultats concernant les propriétés de transport des alliages $Ni_{1-c}Fe_c$ mettent en évidence l'apparition d'une densité d'états $d\uparrow$ non nulle au niveau de Fermi lors de la transition ferromagnétique fort-ferromagnétique faible. Le modèle de bande utilisé n'exclut pas des fluctuations de moments à l'échelle microscopique sur les atomes de fer et de nickel.

V - 3 INFLUENCE D'UNE TRANSITION DE L'ETAT FERROMAGNETIQUE VERS L'ETAT PARAMAGNETIQUE SUR LES PROPRIETES DE TRANSPORT DES ALLIAGES CONCENTRES A BASE DE NICKEL.

Lorsque la région critique de transition d'un état ferromagnétique vers un état paramagnétique est atteinte, les effets d'environnement sont très importants et, des inhomogénéités magnétiques apparaissent, même si chimiquement l'alliage est parfaitement désordonné. Ces inhomogénéités font apparaître un comportement singulier d'un certain nombre de propriétés physiques directement reliées à la structure électronique :

(i) L'aimantation à saturation présente des déviations par rapport à la linéarité, dans une représentation Slater-Pauling, au voisinage de la transition magnétique : Perrier et coll. (1970) ont montré que, dans les alliages $Ni_{1-c}Cu_c$, la décroissance de l'aimantation à saturation en fonction de la concentration est proportionnelle à la probabilité qu'a un atome de nickel d'être entouré par 8 à 9 autres voisins de nickel. Dans les alliages $Ni_{1-c}Rh_c$, cette décroissance est proportionnelle à la probabilité qu'a un atome de nickel d'être entouré par 12 autres voisins de nickel (Muellner et Kouvel 1971).

(ii) La susceptibilité initiale devient très importante dans la zône de transition, que l'on soit en présence d'une transition ferromagnétique fort-ferromagnétique faible comme cela est le cas des alliages $Ni_{1-c}Fe_c$ (Rode et Krinetskaya 1972) ou d'une transition ferromagnétique-paramagnétique comme cela a été observé dans les alliages $Ni_{1-c}Cr_c$ (Besnus et coll 1972), $Ni_{1-c}Cu_c$

(Ryan et coll. 1959) et $Ni_{1-c}Rh_c$ (Bucher et coll. 1967, Brinkmann et coll. 1968).

(iii) Quoique d'une interprétation détaillée plus délicate, le coefficient γ de la chaleur spécifique présente un maximum très prononcé correspondant avec la zône de transition dans les alliages $Ni_{1-c}Cr_c$ (Moody et coll 1970), $Ni_{1-c}V_c$ (Gregory et Moody 1973) et $Ni_{1-c}Rh_c$ (Bucher et coll. 1968). Il en est de même dans les alliages $Ni_{1-c}Cu_c$ (Robbins et coll. 1969) où les termes proportionnels à T et T^3 présentent des maxima.

(iv) La variation avec la température de la résistivité électrique passe par un maxima lorsque la concentration augmente dans les alliages Pd Ni pour la concentration critique (Tari et Coles 1971, Léger et Muir 1971). Une analyse des données concernant la résistivité des alliages $Ni_{1-c}Rh_c$ (Houghton et coll. 1972) montre un comportement similaire. Ainsi qu'il en ressort de notre étude expérimentale, ce comportement semble être très général, et les résultats obtenus par différents auteurs concernant la résistivité électrique des alliages $Ni_{1-c}Cu_c$ dans la région de transition (Houghton et coll. 1970, Ahmad and Greig 1973) montre que ce système est un cas particulier dans la mesure où il apparaît une très importante contribution négative à la variation totale de la résistivité avec la température dans la région paramagnétique.

Nous présentons ici les résultats d'une étude expérimentale des propriétés de transport des alliages $Ni_{1-c}V_c$, $Ni_{1-c}Mo_c$, $Ni_{1-c}Cr_c$, $Ni_{1-c}Ir_c$ et $Ni_{1-c}Ru_c$ dans la région de transition de l'état ferromagnétique vers l'état paramagnétique (V - 3. 1). Une interprétation cohérente des résultats, en y incluant les alliages Ni Pd et $Ni_{1-c}Rh_c$, peut être obtenue, compte tenu d'une étude parallèle des propriétés magnétiques (Amamou and Loegel 1973, Amamou et coll. 1973a, 1973b) (V - 3. 2). L'analyse que nous présentons met en évidence l'existence de nuages magnétiques et d'impuretés presque magnétiques qui fournissent une contribution supplémentaire à la résistivité électrique. Le mécanisme de diffusion des électrons par ces inhomogénéités magnétiques, est de plus bloqué par un champ magnétique. D'une façon générale, il apparaît que les alliages concentrés à base de nickel que nous étudions ici, présentent dans le domaine de température compris entre 4°K et 300°K les mêmes caractéristiques que les alliages Pd Ni dilués (C < 2 % at. Ni) où il est bien connu que les propriétés de transport et les propriétés magnétiques sont dominées par les contributions des impuretés presque magnétiques (V - 3. 3).

V - 3. 1 Résistivité et magnétorésistance des alliages $Ni_{1-c}V_c$, $Ni_{1-c}Mo_c$, $Ni_{1-c}Cr_c$, $Ni_{1-c}Ru_c$ et $Ni_{1-c}Ir_c$ dans la région de transition magnétique.

3. 1. 1 Résistivité.

Si $\rho(T)$ désigne pour un alliage de concentration c la résistivité à la température T et $\rho(0)$ sa résistivité résiduelle, la variation de $\rho(T) - \rho(0)$ avec la température peut être représentée par la loi phénoménologique :

$$\rho(T) - \rho(0) = AT^n \qquad 1<n<2$$

pour tout le domaine de température compris entre 4,2°K et 100°K (Fig. V.7 et V.8). Quelques mesures faites à des températures plus basses montrent que ce comportement subsiste au moins jusqu'à 2°K.

Une autre analyse peut être faite en représentant $\rho(T) - \rho(0)$ sous la forme d'une somme d'un terme linéaire et d'un terme quadratique : $\rho(T) - \rho(0) = BT + CT^2$; cette seconde loi phénoménologique ne peut cependant être appliquée que dans un domaine de températures plus restreint compris entre 4.2°K et 60°K. (Tableau V.2).

Au delà de 100°K, $\rho(T) - \rho(0)$ se sature lentement : la variation avec la température devient sensiblement linéaire.

Cette analyse phénoménologique présente les deux caractéristiques importantes suivantes :

(i) Pour un alliage donné, le coéfficient A (ou B) possède sa valeur maximale à la concentration critique alors que l'exposant n passe par sa valeur minimale, qui est proche de l'unité pour la même concentration critique (fig. V.9). Si l'on applique la seconde loi phénoménologique $\rho(T)-\rho(0) = BT + CT^2$, le comportement du coefficient B, en fonction de la concentration, est qualitativement de même nature que celui de A, alors que le terme quadratique CT^2 passe par minimum à la concentration critique et présente un maximum peu prononcé pour $c<c$ crit. (tableau V.2).

(ii) Lorsque l'on se place pour chaque type d'alliage à la concentration critique, il apparaît que les coefficients A ou B sont les plus élevés pour les alliages dont les concentrations critiques sont les plus faibles (fig. V.9). Les résultats obtenus par d'autres auteurs (également portés sur la figure V.9) sur des alliages concentrés tels que $Ni_{1-c}Rh_c$ (Houghton et coll. 1972) et Pd Ni (Tari and Coles 1971, Leger and Muir 1972) sont en accord et confirment le schéma d'ensemble que nous avons obtenu.

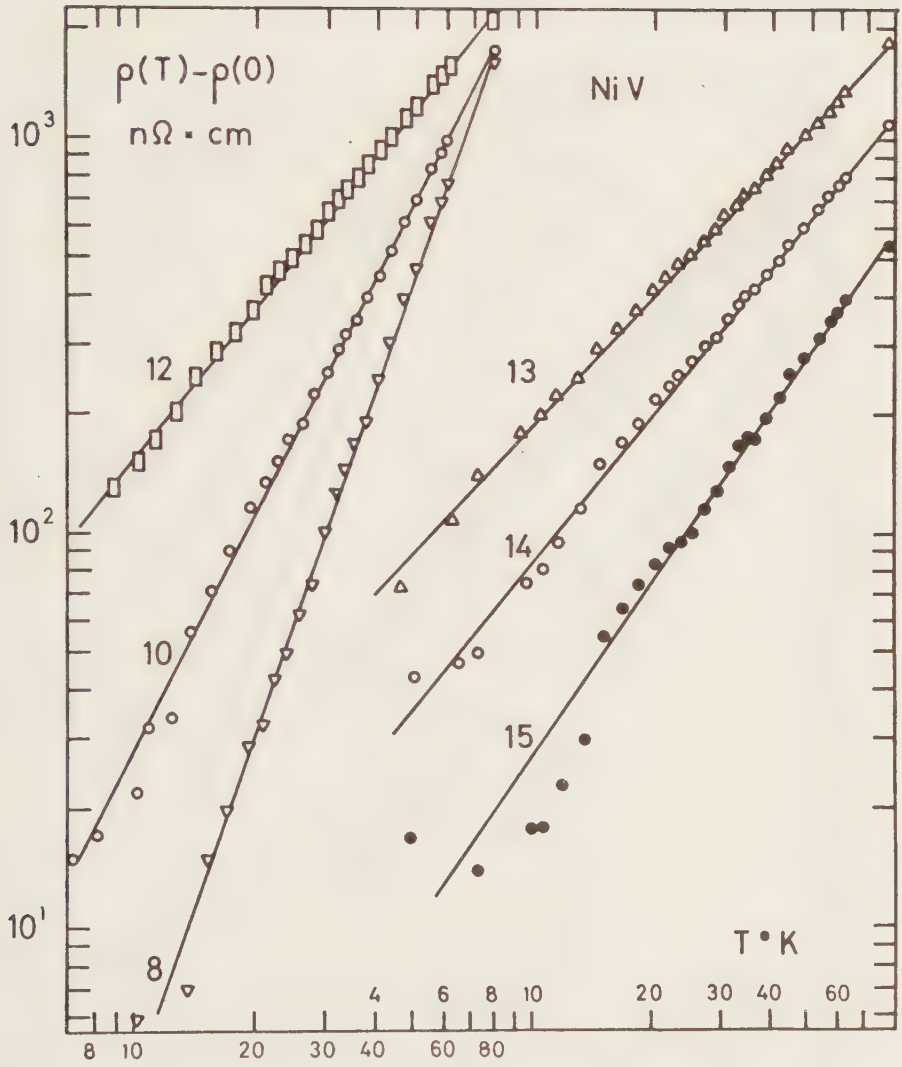


Figure V.7 : Résistivité des alliages $Ni_{1-c}V_c$ en fonction de la température. La concentration en vanadium est donnée par les chiffres portés à coté de chaque courbe.

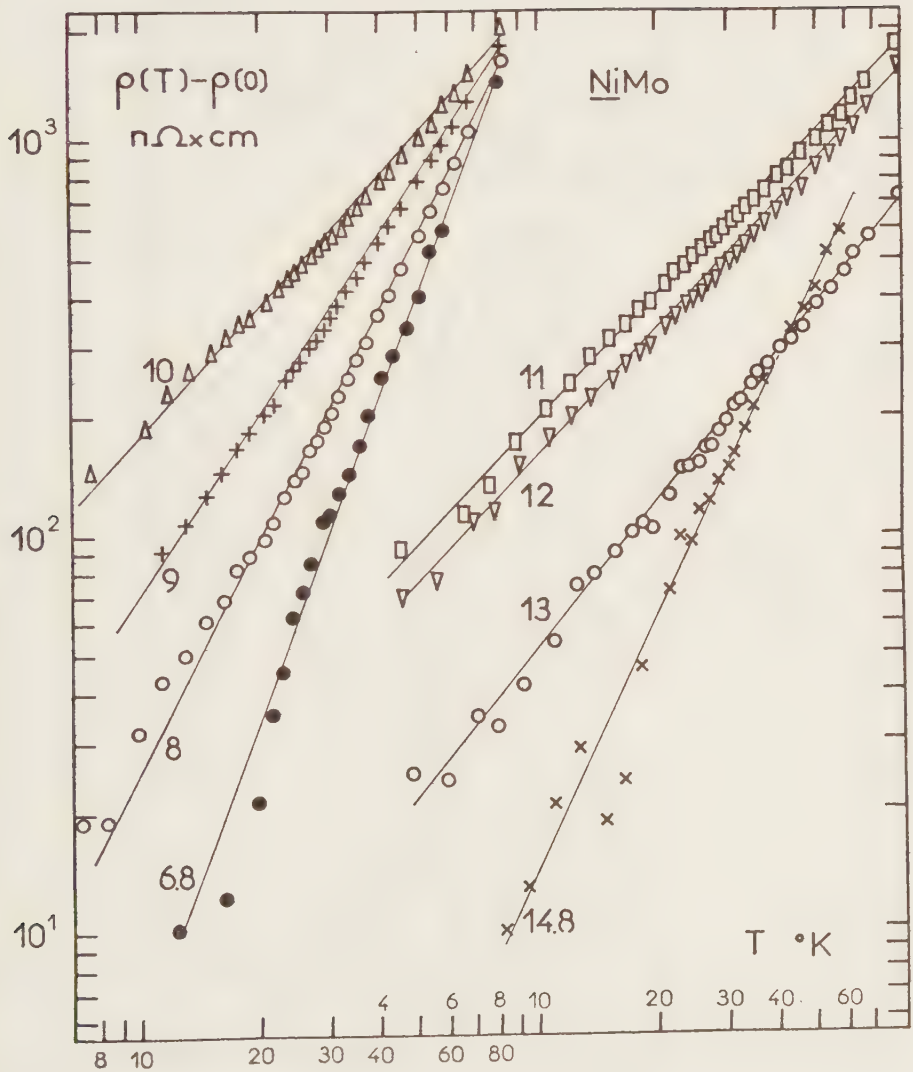


Figure V.8 : Resistivité des alliages $Ni_{1-c}Mo_c$ en fonction de la température. La concentration en molybdène est donnée par les chiffres portés à coté de chaque courbe.

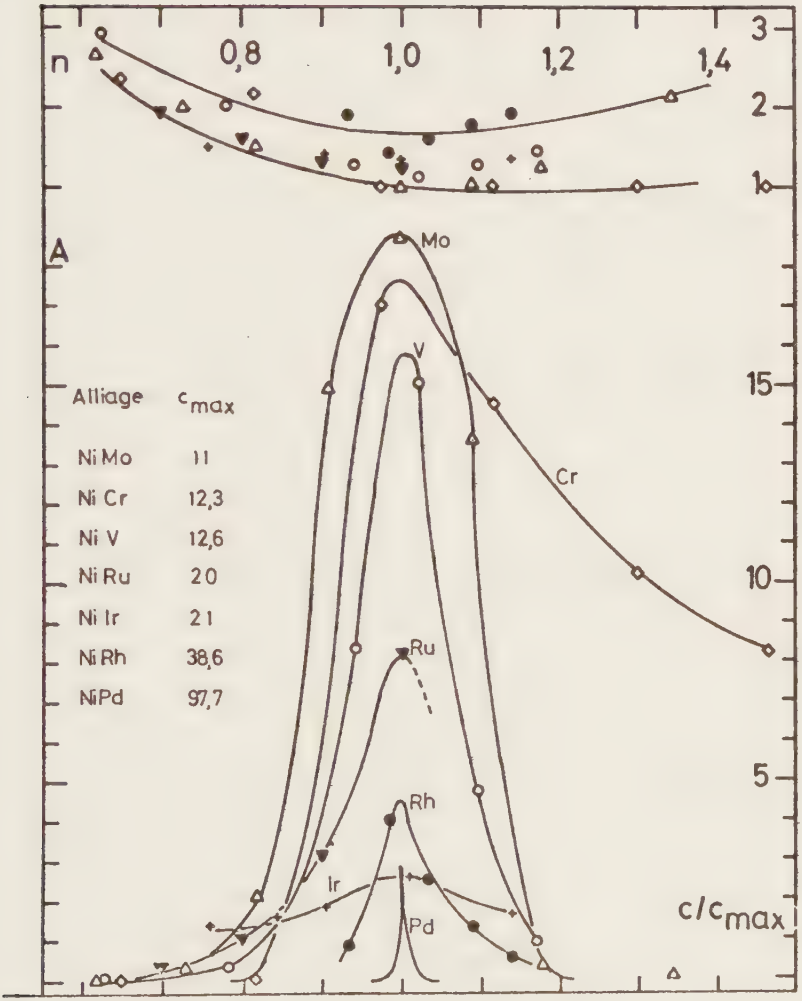


Figure V.9 : Valeurs du coéfficient A et de l'exposant n pour les divers alliages à base de nickel étudiés, en fonction d'une concentration réduite c/c_{max}. $Ni_{1-c}Rh_c$: Houghton et coll. (1972); NiPd : Tari and Coles (1971).

$Ni_{1-c}V_c$	8	10	12	13	14	15		
B	0	0	16,7	19,4	9,7	3,0		
C	9,4	10,4	13,3	4,3	4,9	5,1		
$Ni_{1-c}Mo_c$	6,8	8	9	10	11	12	13	14,8
B	0	1,4	6,0	19,0	20,0	16,3	4,8	0
C	8	18,7	18,9	3,8	1,4	2,0	5,0	16,9
$Ni_{1-c}Cr_c$	8	10	12	14	16	18		
B	0	0	17,0	14,5	10,2	8,2		
C	10,5	16,4	0	0	0	0		
$Ni_{1-c}Ir_c$		16	19	21	24			
B		3,2	4,9	6,0	3,5			
C		10,8	6,6	5,4	5,4			
$Ni_{1-c}Ru_c$		14	16	18	20			
B		0	3,0	6,3	7,3			
C		19,1	13,9	11,2	6,3			

Tableau V.2 : coéfficient B ($n\Omega$ cm $°K^{-1}$) et C ($n\Omega$ cm $°K^{-2}$) correspondant à la décomposition $\rho(T) - \rho(0) = BT + CT^2$ en fonction de la concentration c (at%)

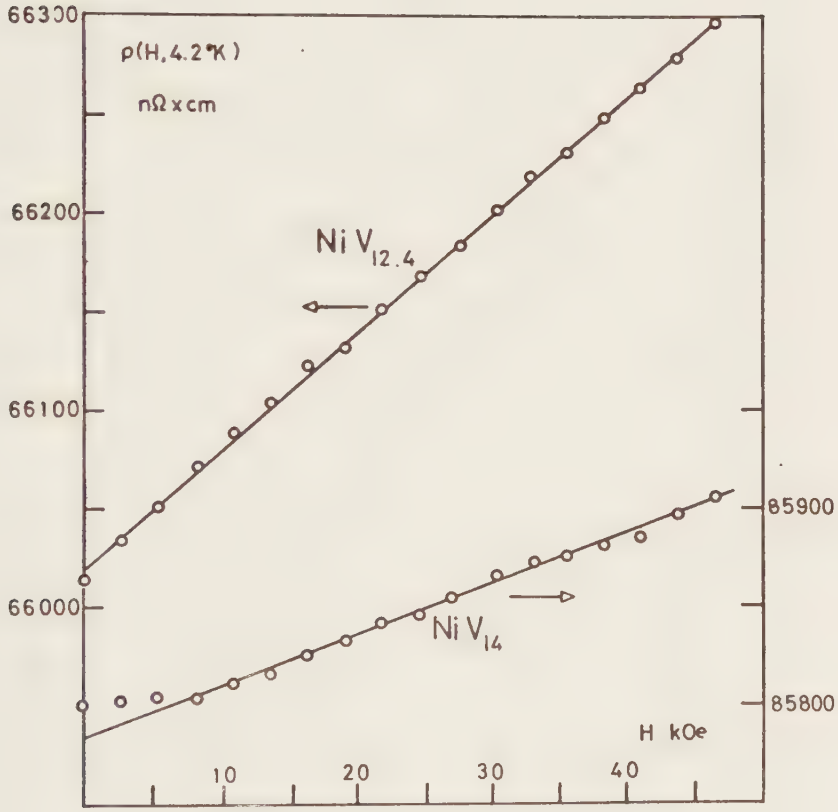


Figure V. 10 : Variation caractéristique de la résistivité électrique en fonction du champ magnétique à basse température (4, 2°K) pour deux alliages $Ni_{1-c}V_c$.

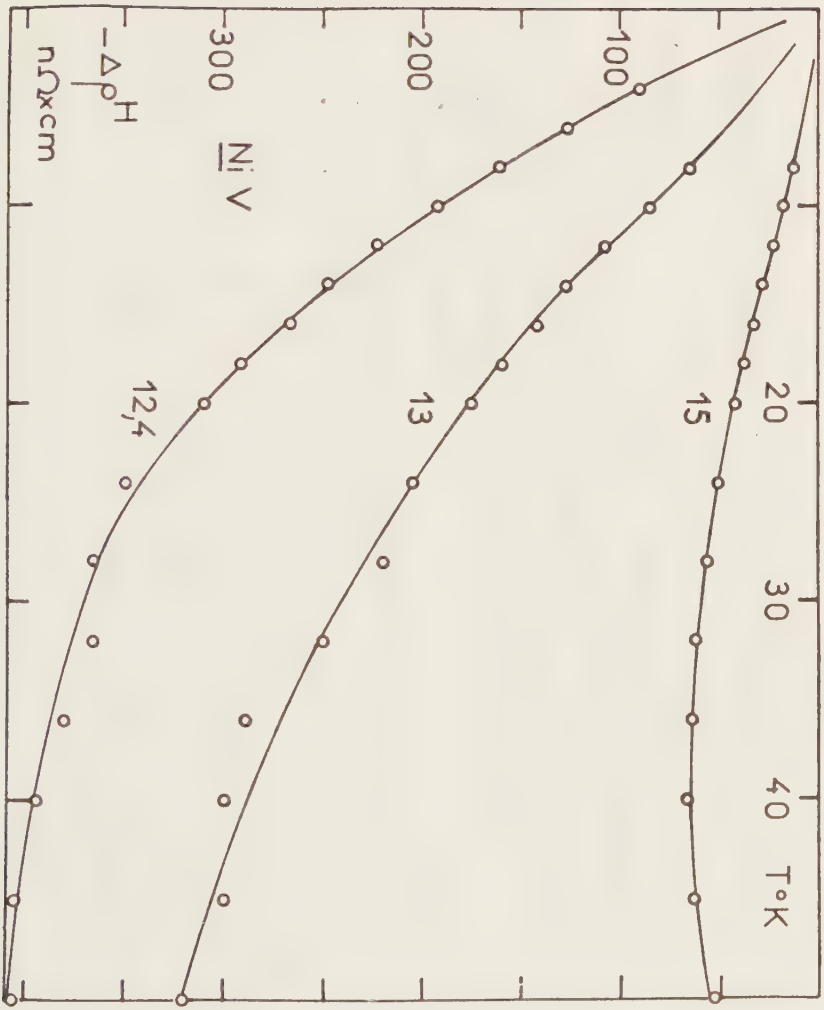


Figure V. 11 : Magnétorésistance dans les alliages $Ni_{1-c}V_c$. $\Delta\rho^H(T) = (\rho(H,T) - \rho(H,0)) - (\rho(0,T) - \rho(0,0))$ avec H = 43,7 kOe.

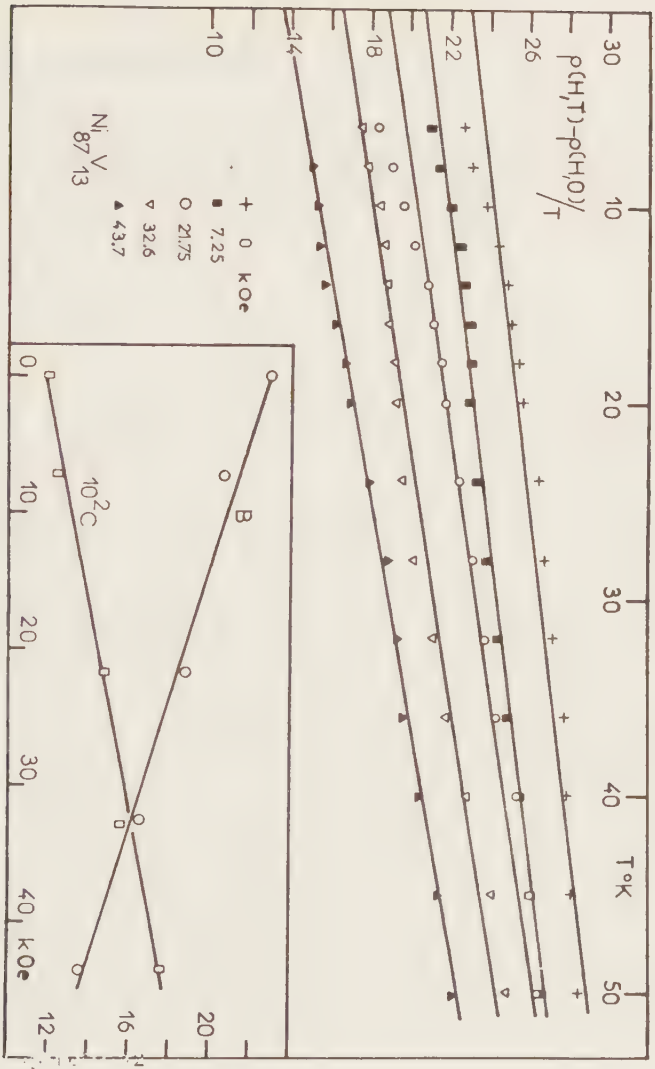


Figure V. 12 : $\rho(H,T) - \rho(H,0)/T = B + CT$ en fonction de la température et pour différents champs magnétiques . Encart : variation des coéfficients B et C en fonction du champ magnétique.

V - 3. 1. 2 Magnétorésistance.

Un champ magnétique agit aussi de façon très caractéristique sur la résistivité électrique. Bien que nous ne disposions que de données sur le système $Ni_{1-c}V_c$, celles-ci sont significatives :

(i) Abasse température ($T \neq 4,2°K$), la résistivité augmente linéairement avec le champ extérieur appliqué (fig. V. 10) :

$$\rho(H, 4,2°K) = \xi H \qquad \xi > 0 \qquad (5kG < H < 50kG)$$

Dans la région paramagnétique ($c > c_{crit}$), ξ augmente proportionnellement à la concentration, et atteint les valeurs les plus élevées dans la région critique (Tableau V. 3). Il faut cependant remarquer que, même à la concentration critique, ξ reste relativement faible, ne donnant lieu, par exemple dans le cas d'un alliage contenant 12, 6 at% V, qu'à une augmentation de résistivité de 0, 4% pour un champ appliqué de l'ordre de 45kG.

(ii) Il est possible de vérifier l'équivalence des effets du champ magnétique etde la température (10°K = 7, 5kG si g = 2) pour tous les échantillons étudiés : un alliage contenant 13 at. % V présente une augmentation de résistivité de 35 nΩ cm pour une variation de 7, 5kG et de 24 nΩ cm pour une variation de 1°K, expliquant par là l'effet beaucoup plus faible observé dans un champ magnétique de quelques dizaines de kilogauss, par rapport à celui du à une augmentationde température de quelques dizaines de degrés.

(iii) La variation avec la température de la résistivité devient moins importante lorsqu'un champ magnétique est appliqué, donnant lieu à un terme négatif de la magnétorésistance dépendant de la température. Cet effet de magnétorésistance négative est maximal dans la région critique (fig. V. 11).

(iv) En présence d'un champ magnétique H, il est encore possible d'analyser la variation avec la température de la résistivité sous la forme phénoménologique :

$$\rho(H, T) - \rho(H, 0) = A(H)\, T^{n(H)}$$

où A(H) décroît alors que n(H) croît avec le champ magnétique.

Dans le domaine de température $4°K < T < 60°K$, $\rho(H, T) - \rho(H, 0)$ peut aussi être décomposé en la somme d'un terme linéaire et d'un terme quadratique :

$$\rho(H,T) - \rho(H,0) = B(H)T + C(H)T^2$$

les deux coéfficients B et C dépendant dans ce cas du champ : B(H) décroît et C(H) croît sensiblement linéairement avec le champ (fig. V. 12)

c at%V	12,0	12,4	12,6	13,0	14,0	15,0
c^* °/°°	0,60	0,34	0,24	0,13	0,046	0,014
10^3	6,8	6,0	6,0	5,3	2,6	0,6

Tableau V. 3 : alliages $Ni_{1-c}V_c$. Coéfficient ξ ($n\Omega$ cm G^{-1}) en fonction de la concentration en vanadium c, et en fonction de la concentration en nuages c^* (cf. V - 3.2.1).

V - 3.2 Propriétés magnétiques des alliages concentrés à base de nickel dans la région de transition magnétique.

Avant de discuter les propriétés de transport de ces alliages, nous résumons quelques uns des résultats obtenus récemment par A. Amamou (à publier) (voir également Amamou et coll. 1973, Amamou and Gautier 1974) lors de son étude des propriétés magnétiques des alliages concentrés $Ni_{1-c}V_c$, $Ni_{1-c}Mo_c$ et $Ni_{1-c}Cu_c$. Elle montre que les propriétés de transport et les propriétés magnétiques sont étroitement reliées, puisque les coéfficients A et B sont proportionnels à l'aimantation à saturation (à 4°K, cf. fig. V. 16), et sont directement reliées à la nature et l'importance des inhomogénéités, ainsi qu'il ressort des deux analyses qui suivent.

La première analyse que nous présentons admet un type unique d'impuretés magnétiques et permet déjà de rendre compte d'une façon cohérente de l'ensemble des propriétés de transport et des propriétés magnétiques. Cependant, reprenant une analyse plus fine déjà appliquée aux alliages $Co_{1-c}Ga_c$ aux environs de la stœchiométrie, Amamou et Gautier (1974) ont montré qu'un accord quantitatif peut être obtenu, dans toute la gamme de température et de champs magnétiques étudiés, en considérant différents types d'impuretés magnétiques et presque magnétiques, ces dernières contribuant pour l'essentiel aux propriétés de transport observées entre 4°K et 300°K.

V - 3.2.1 Analyse dans l'hypothèse d'un type unique d'impuretés magnétiques.

(i) Principe de l'analyse. L'analyse la plus simple que l'on puisse faire de l'aimantation consiste à admettre que l'aimantation totale à la température T est la somme de deux contributions, l'une provenant d'un type unique d'impureté magnétique et donnant lieu à une susceptibilité du type Curie-Weiss (cf. I - 1.3), l'autre provenant de termes non magnétiques et donnant lieu à une susceptibilité χ' sensiblement indépendante de la température. L'aimantation totale satisfait à la loi :

$$M(H, T) = \chi' H + \frac{C_{cw} H}{T - \Theta} = \chi_o H$$

Une telle analyse a déjà été appliquée par d'autres auteurs à certains types d'alliages concentrés tels que $Ni_{1-c}Rh_c$ (Muellner and Kouvel 1971), $Ni_{1-c}Cu_c$ (Kouvel and Comly 1970) ou $Fe_{1-c}Cr_c$ (Ishikawa et coll. 1965). La figure V. 13 montre les résultats d'une telle analyse appliquée aux alliages $Ni_{1-c}V_c$ où χ' a été choisi de telle sorte qu'une loi de Curie-Weiss puisse être vérifiée dans un domaine de température aussi large que possible. Dans cette analyse, la concentration c^* des impuretés magnétiques et leur moment μ^* sont déduits de la valeur de la constante de Curie-Weiss $C_{cw} = c^* \mu^{*2} / 3k_B$ (k_B : constante de Boltzmann) et de l'aimantation à saturation $\sigma_o = c^* \mu^*$.

Expérimentalement, et dans la limite des champs forts et des basses températures, l'aimantation pour le champ H et la température T peut se mettre sous la forme :

$$M(H, T) = \chi_H H + M_o(T)$$

Nous avons rassemblé, pour les alliages $Ni_{1-c}V_c$, sur le tableau V. 4, les valeurs de différents paramètres fournissant des renseignements intéressants pour l'analyse des propriétés magnétiques. Avec les valeurs de χ' indiquées dans ce tableau, la variation de $(\chi_o - \chi')^{-1}$ est linéaire en température jusqu'au-delà de 100°K. Pour des températures plus élevées, $(\chi_o - \chi')^{-1}$ a été extrapolé, ce qui se traduit par une légère diminution de χ' pour des températures se rapprochant de l'ambiante.

(ii) Résultats de l'analyse appliquée aux alliages $Ni_{1-c}V_c$ et $Ni_{1-c}Mo_c$. Dans le cas des alliages étudiés ici, cette analyse met en évidence les caractéristiques suivantes :

-le moment par impureté magnétique μ^* a une valeur pratiquement indépendante de la concentration de l'alliage, qui est de l'ordre de $40\mu_B$ dans les alliages $Ni_{1-c}V_c$ et $30\,\mu_B$ dans les alliages $Ni_{1-c}Mo_c$. Si l'on admet que le moment sur l'atome de nickel n'excède pas $0,6\mu_B$, alors l'impureté magnétique est constituée par quelques dizaines d'atomes formant un nuage magnétique. La concentration de ces nuages est faible, et décroît rapidement lorsque la concentration en vanadium ou en molybdène augmente, et lorsque l'on s'éloigne de la région critique de transition magnétique. Elle est cependant non nulle pour des concentration assez élevées en vanadium ou en molybdène (quelques mesures préliminaires montrent qu'il en est demême dans les alliages $Ni_{1-c}Cr_c$) ; en d'autres termes, les nuages magnétiques persistent assez loin dans le domaine para magnétique, ce qui a déjà été observé dans des alliages tels que $Ni_{1-c}Rh_c$ (Muellner and Kouvel 1971)ou $Ni_{1-c}Cu_c$ (Kouvel and Comly 1970).

-le fait que le moment par nuage de nickel augmente lorsque le cuivre ($\mu^* = 10\mu_B$) est remplacé par le rhodium ($\mu^* = 25\mu_B$), puis par le molybdène ($\mu^* = 30\mu_B$) et le vanadium ($\mu^* = 40\mu_B$) s'explique aisément par le fait que la probabilité pour un atome de nickel d'avoir n plus proches voisins est d'autant plus grande que la concentration critique est plus faible. Si P_n représente la probabilité qu'a un atome de nigkel d'être entouré de n autres atomes de nickel plus proches voisins dans une structure cubique à faces centrées, la variation de la concentration des nuages c^* , dans les alliages $Ni_{1-c}Cu_c$ (c_{crit}=56at%Cu), est la même que celle de P_8 ou P_9 selon Perrier et coll. (1970), P_{10} à P_{11} selon Kouvel et Comly (1970), alors que dans les alliages $Ni_{1-c}Rh_c$ (c_{crit} = 37at%Rh), c^* est proportionnel à P_{12} (Muellner and Kouvel 1971). Dans le cas d'alliages tels que $Ni_{1-c}V_c$, $Ni_{1-c}Cr_c$ ou $Ni_{1-c}Mo_c$, où les concentrations critiques sont très faibles (c_{crit} = 12, 6at%V ou Cr, et 10, 8at%Mo), les variations de l'aimantation à saturation (fig. V. 14) et de la concentration des nuages (beaucoup plus rapide que P_{12})montrent que l'influence des premiers voisins ne suffit pas pour expliquer les propriétés magnétiques.

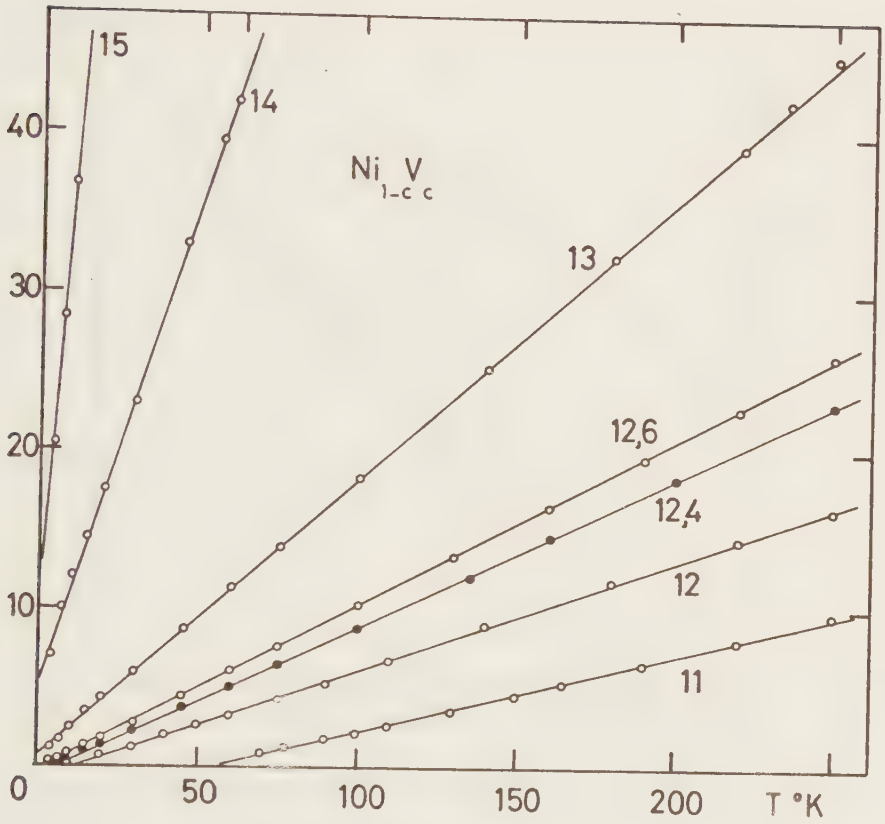


Figure V. 13 : $(\chi_o - \chi)^{-1}$ pour les alliages $Ni_{1-c}V_c$ (10^4 g emu^{-1}).

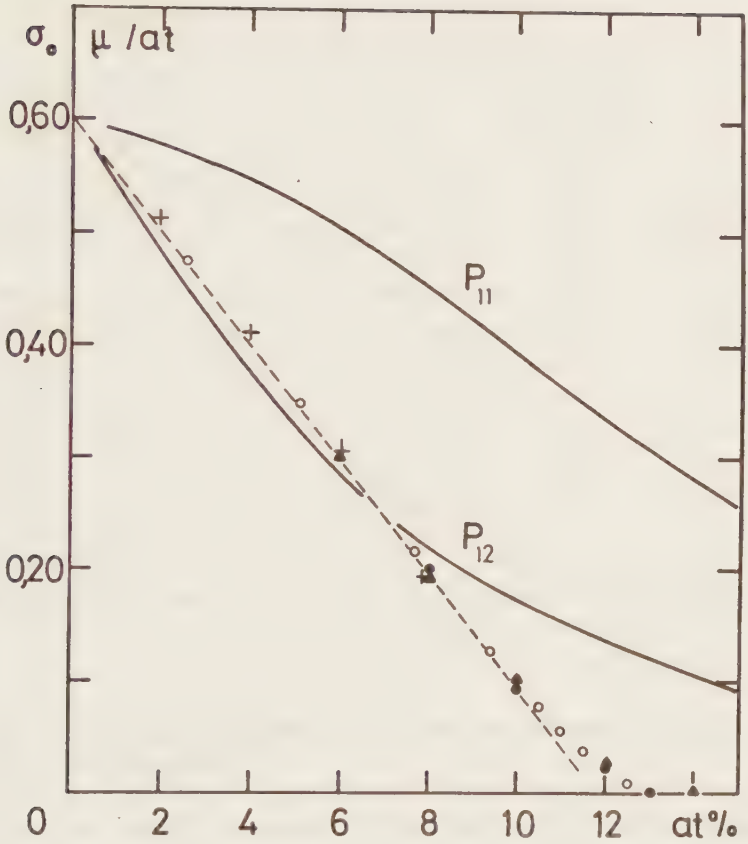


Figure V.14 : Aimantation à saturation des alliages $Ni_{1-c}V_c$ et $Ni_{1-c}Cr_c$ comparée à la probabilité P_n qu'a un atome de nickel d'avoir n autres plus proches voisins de nickel. • $Ni_{1-c}V_c$, ▲$Ni_{1-c}Cr_c$ (présent travail); + Chiffey and Hicks (1971); o $Ni_{1-c}Cr_c$ Besnus et coll. (1972).

c at%V	$10^6 \chi'$ $\frac{emu}{g}$	μ^* μ_B/nuage	c^* °/oo	$10^6 \chi_H$ $\frac{emu}{g}$	Θ °K
15,0	4,8	37,5 ± 1,9	0,014 ± 0,001	7,4	-5,5 ± 0,5
14,0	5,2	41,5 ± 0,3	0,046 ± 0,002	9,25	-4,6 ± 0,4
13,0	5,2	46,8 ± 1,5	0,13 ± 0,01	15,5	-2,0 ± 0,1
12,6	5,0	42,6 ± 0,6	0,24 ± 0,01	19,0	+2,6 ± 0,1
12,4	5,0	39,3 ± 1,1	0,34 ± 0,01	23,3	+4,7 ± 0,3

Tableau V.4 : Alliages $Ni_{1-c}V_c$. Resultats de l'analyse admettant un type unique d'impuretés magnétiques (cf. V - 3.2.1).

V - 3.2.2 Analyse en termes d'impuretés magnétiques et presque magnétiques.

Nous résumons ici les résultats d'une analyse des propriétés magnétiques d'alliages concentrés qui a d'abord été appliquée aux composés $Co_{1-c}Ga_c$ près de la stoechiométrie (Amamou and Gautier 1974) puis aux alliages $Ni_{1-c}V_c$ (Amamou et coll. 1973a, 1973b). Cette analyse permet d'obtenir un meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

En effet, si l'analyse précédente est totalement cohérente, la susceptibilité χ' des impuretés non magnétiques et la susceptibilité χ_H à haut champ doivent être identiques. Ceci n'est pas le cas pour les alliages que nous avons étudiés, et le même désaccord a été observé dans d'autres alliages concentrés à base de nickel (Kouvel and Comly 1970), en particulier aux alentours de la concentration critique, ainsi que dans les composés $Co_{1-c}Ga_c$ au voisinage de la stoechiométrie (c = 0,5) (Amamou and Gautier 1974).

Ce désaccord provient du fait que l'hypothèse d'un type d'impuretés magnétiques uniques est une hypothèse simplificatrice qui ne permet d'obtenir qu'un

accord qualitatif avec l'expérience. Un meilleur accord peut être obtenu en supposant les impuretés magnétiques de deux types; la susceptibilité totale est alors donnée par :

$$\chi = \chi_0 + \frac{C_{cw}}{T-\Theta} + \frac{C'_{cw}}{T-\Theta'} \quad \text{avec } C_{cw} \gg C'_{cw} \quad \text{et } |\Theta| \gg |\Theta'|$$

Une telle analyse a été appliquée aux alliages AuV (Liebermann et coll. 1970) ainsi que MoFe (Wachtel und Chakraborty 1967). Mishra et Beck (1974) appliquent une autre méthode de séparation à un alliage $Ni_{0,4}Cu_{0,6}$: l'aimantation totale (moyennée par une méthode de moindres carrés) est la somme de plusieurs fonctions de Brillouin ou de Langevin ; cette méthode présente cependant l'inconvénient de ne pas fournir une solution unique, en raison du nombre élevé de paramètres introduits pour une concentration donnée de l'alliage. Dans la méthode proposée par Amamou et Gautier (1974), et appliquée aux composés $Co_{1-c}Ga_c$ ($c = 0,5$) et aux alliages $Ni_{1-c}V_c$, cette ambiguité est levée, car les différents paramètres ne sont pas introduits globalement dans l'analyse pour une concentration de gallium ou de vanadium.

L'aimantation à saturation est alors la somme de trois termes qui sont déterminés de façon univoque :

(i) un terme indépendant de la température $\chi'H$, dû aux atomes non magnétiques. Ce terme reste du même ordre de grandeur que celui qui a été déterminé dans l'analyse précédente.

(ii) une contribution des impuretés presque magnétiques proportionnelle au champ, $\chi''(T)H$, où la susceptibilité χ'' suit une loi de Curie-Weiss à haute température ($\chi'' = C''_{cw}/T + \Theta''$, $T > 100°K$).

(iii) une fonction de H/T qui représente la contribution des impuretés magnétiques dont les températures de Kondo et d'ordre sont très faibles ($T_K \ll 4°K$).

Les résultats de cette analyse appliquée aux alliages $Ni_{1-c}V_c$ sont résumés sur le tableau V. 5 . Elle montre que le processus d'aimantation résulte de la contribution de plusieurs types de moments magnétiques μ_1, μ_2, ... dont les concentrations correspondantes c_1, c_2, ... augmentent au fur et à mesure que l'on se rapproche de la concentration critique.

c at%V	$10^6 C''$ $\frac{emu°K}{g}$	Θ'' °K	c_1 $\mu_1=7\mu_B$	c_2 $\mu_2=40\mu_B$	c_3 $\mu_3=145\mu_B$	$10^6 \chi'$ $\frac{emu}{g}$
15,0	116	+40	$12\ 10^{-5}$	0	0	4,3
14,0	315	+40	31	0	0	4,3
13,0	500	+40	54	$8,1\ 10^{-5}$	0	4,3
12,6	-	-	71	14,5	$1,2\ 10^{-5}$	-
12,4	-	-	90	18,0	1,9	-

Tableau V. 5 : alliages $Ni_{1-c}V_c$. Caractéristiques des impuretés presque magnétiques et magnétiques résultant de l'analyse mentionnée dans le § ci-dessus (V - 3. 2. 2).

V - 3. 3 Discussion des propriétés de transport des alliages à base de nickel au voisinage de la transition magnétique.

L'interprétation des propriétés de transport est relativement aisée en relation avec les propriétés magnétiques. L'analyse cohérente de l'ensemble des propriétés, dont nous discutons dans la suite de ce paragraphe, montre que la contribution aux propriétés de transport, que nous avons observée dans les alliages concentrés à base de nickel dans la zône de transition magnétique, provient des impuretés presque magnétiques. Il apparaît donc que les systèmes que nous avons étudiés présentent une grande similitude avec le système presque magnétique Pd Ni.

V - 3. 3. 1 Variation de la résistivité en fonction de la température dans les alliages concentrés.

Notre discussion de la résistivité électrique porte toujours sur la variation globale de celle-ci en température : $\rho(T) - \rho(0)$. Le terme $\rho(T) - \rho(0)$ contient donc un terme de phonons qui peut être modifié par le désordre. Cette contri-

bution à la variation globale de la résistivité doit cependant être faible dans la région de transition où l'on n'observe qu'un comportement sensiblement linéaire en fonction de la température. Nous ne ferons donc pas de séparation et nous négligerons le terme de phonons. Cette approximation est justifiée (i) par l'étude des alliages $Ni_{1-c}Co_c$ (cf. V - 2.2) qui montre que, dans un alliage statistiquement désordonné, en l'absence de toute contribution due aux impuretés, la variation totale de la résistivité avec la température présente des caractéristiques similaires à celles des matrices pures (nickel et cobalt). (ii) par le fait que les températures de Debye de tous les éléments alliés au nickel que nous avons considérés sont du même ordre de grandeur.

V - 3.3.2 Influence des inhomogénéités magnétiques sur les propriétés de transport.

Une interprétation cohérente des propriétés de transport et des propriétés magnétiques peut être donnée dans l'hypothèse simplificatrice où deux types d'impuretés contribuent aux processus de diffusion, l'un à très basse température ($T \ll 4°K$), l'autre à température plus élevée ($T \gtrsim 4°K$). Les impuretés magnétiques, dont les températures caractéristiques sont beaucoup plus faibles que 4°K, ne contribuent pas à la variation de la résistivité avec la température, dans le domaine de température étudié (4-300°K). Leur rôle est par contre essentiel à très basse température ($T \# 10^{-2}°K$) où la résistivité électrique présente un comportement caractéristique de telles impuretés aux alentours de la température d'ordre (maxima et minima de résistivité) (Laborde et coll. 1973) (fig. V.15).

Dans le domaine de température considéré, les contributions essentielles à la résistivité proviennent des impuretés presque magnétiques dont les températures caractéristiques Θ_i sont dans le domaine de mesure. Dans ce cas, la variation des coéfficients A et B avec la nature de l'élément de transition allié au nickel et avec la concentration (cf. fig. V.9 et tableau V.2) s'explique qualitativement par la variation correspondante de la susceptibilité des impuretés presque magnétiques X'' (ou par la variation des coéfficients A et B, en fonction de la concentration des nuages ou en fonction de l'aimantation à saturation, dans une analyse ne faisant intervenir qu'un seul type d'impuretés magnétiques (fig. V.16)) : quelle que soit l'analyse utilisée, les concentrations d'impuretés presque magnétiques et magnétiques (nuages) sont maximales

dans la région critique (tableau V. 4 et V. 5) ; de plus, ces concentrations sont de plus en plus élevées lorsque la concentration critique décroît (tableau V. 6).

T	$Ni_{1-c}Cu_c$	$Ni_{1-c}Rh_c$	$Ni_{1-c}V_c$	$Ni_{1-c}Mo_c$
$\mu^*(\mu_B/\text{nuage})$	10	25	40	30
c_{crit}(at%)	56	37	12,6	10,8

Tableau V. 6 : Valeurs des moments géants en fonction de la concentration critique dans les alliages concentrés de nickel $Ni_{1-c}T_c$.

Ces importantes concentrations de nuages et d'impuretés presque magnétiques, dans la région critique de transition , expliquent aussi les valeurs élevées observées pour la chaleur spécifique et la susceptibilité initiale lorsqu'une transition de l'état ferromagnétique vers l'état paramagnétique se réalise.

Enfin, il est important de noter la similitude entre les alliages que nous avons étudiés et le système PdNi - caractéristique d'un système presque magnétique pour $c_{Ni} < 3\%$at - où le coéfficient B est également proportionnel à la susceptibilité des impuretés presque magnétiques dans la région paramagnétique (Schindler and Rice 1967) et présente un maximum à la transition de l'état ferromagnétique vers l'état paramagnétique.

V - 3. 3. 3 Estimation de la température caractéristique des impuretés presque magnétiques à partir de la variation de la résistivité avec la température.

Une théorie de fluctuations de spin localisées pour des impuretés isolées (Kaiser and Doniach 1970, Purwins et coll. 1972) rend qualitativement compte de la variation avec la température de la résistivité des alliages concentrés étudiés ici: $\rho(T) - \rho(0)$ varie proportionnellement à la température pour $T \gtrsim \Theta$; pour des températures plus élevées, $\rho(T) - \rho(0)$ se sature et peut même présenter dans certain cas un maximum (cf. Inoué and Nakamura 1973).

Afin de préciser le domaine de transition entre des comportements linéaire et quadratique avec la température, la variation avec la température de la résistivité de quelques alliages $Ni_{1-c}V_c$ a été comparée à la "courbe universelle" de Kaiser et Doniach (1970) : on obtient ainsi (fig. V. 17) des températures caractéristiques T_s décroissant d'environ 90°K pour 15at% de vanadium à 10°K pour 13at% de vanadium et s'extrapolant vers une valeur nulle pour 12,8at% de vanadium.

Par ailleurs, les coéfficients A ou B sont approximativement proportionnels à la susceptibilité des impuretés presque magnétiques à haute température χ'', ce qui suggère que la relation $\rho(T) - \rho(0) = BT + CT^2$ traduit phénoménologiquement la dépendance avec la température de la résistivité de fluctuation de spin d'un seul type d'impureté presque magnétique.

V - 3. 3. 4 Plusieurs types d'impuretés magnétiques contribuent-ils à la résistivité entre 4°K et 300°K ?

L'hypothèse de l'existence d'un seul type d'impureté presque magnétique constitue une approximation qui ne peut cependant pas expliquer qualitativement (i) pour quelle raison le coéfficient C passe par un minimum pour $c \neq c_{crit}$, c'est-à-dire pour la même concentration où B passe par un maximum (ii) pour quelle raison C décroît alors que B croît lorsqu'un champ magnétique est appliqué.

En fait, χ'' ne représente certainement qu'un terme presque magnétique résultant d'une moyenne de plusieurs types d'impuretés presque magnétiques, dont les températures caractéristiques Θ_i sont assez différentes et dans le (ou au-dessous du) domaine de mesure des températures. Schématiquement, les termes BT et CT^2 peuvent alors représenter les contributions à $\rho(T)-\rho(0)$ provenant de deux types d'impuretés magnétiques caractérisées par des températures de fluctuation de spin Θ_1'' et Θ_2'' telles que $\Theta_1'' \ll \Theta_2''$ et où Θ_2'' est dans le domaine de mesure en température (Amamou et coll. 1973b). Lorsque la concentration en nickel augmente jusqu'à la concentration critique, la concentration des impuretés de type 1 qui détermine le coéfficient B augmente, alors que la concentration des impuretés de type 2, qui fixe le coéfficient C, décroît.

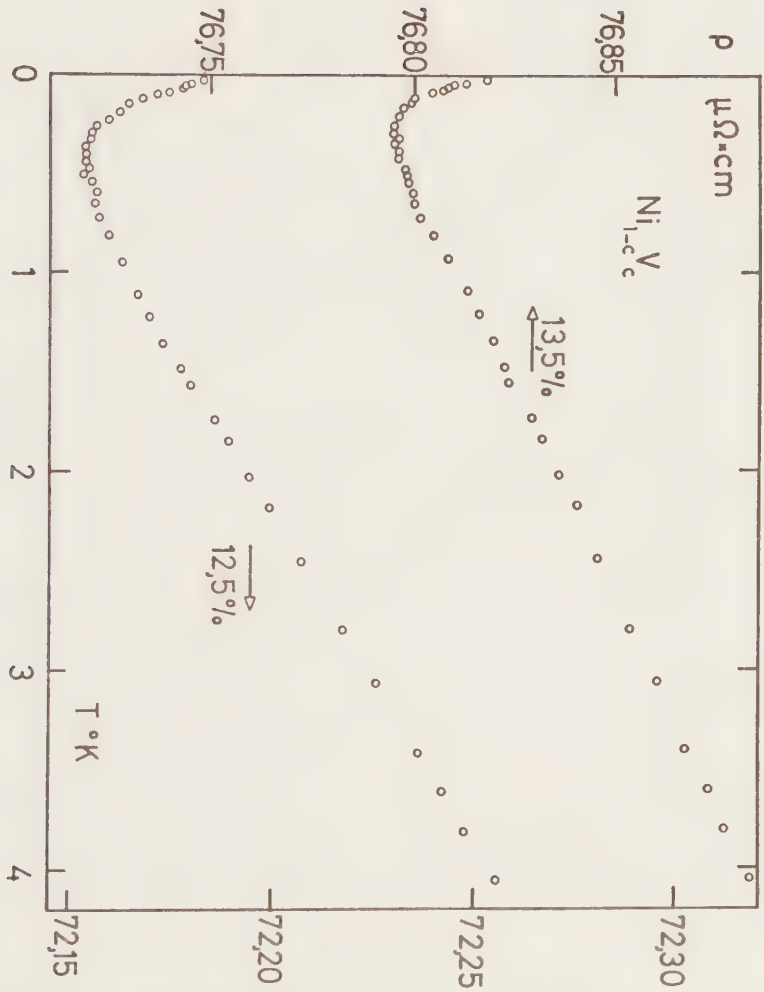


Figure V. 15 : Résistivité des alliages $Ni_{1-c}V_c$ au voisinage de la concentration critique et à très basse température. (Laborde et coll. 1973).

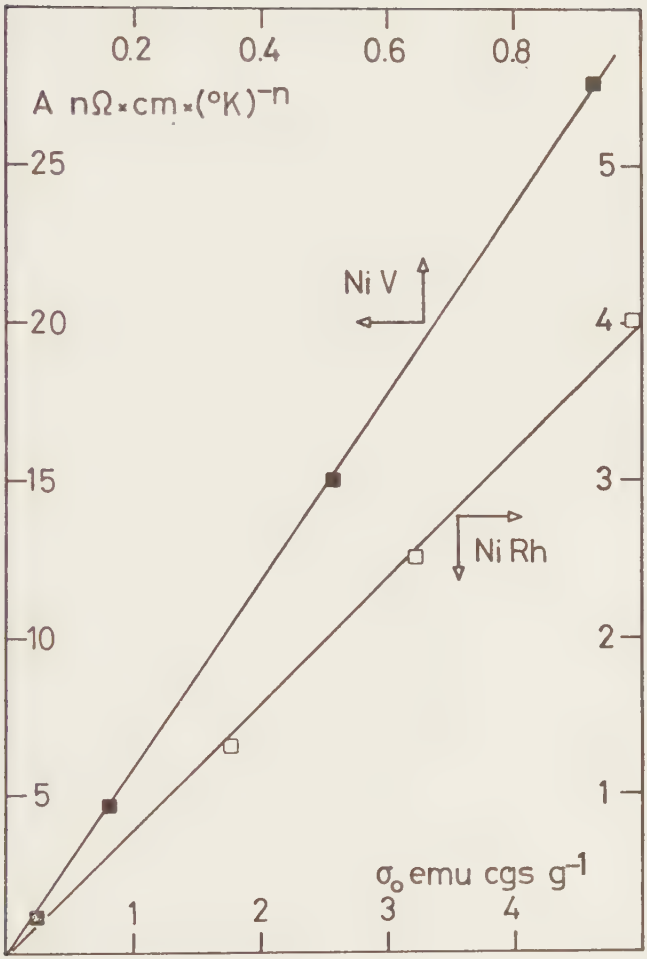


Figure V. 16 : Coefficient A en fonction de l'aimantation à saturation dans les alliages $Ni_{1-c}Rh_c$ (d'après Houghton et coll. 1972) et $Ni_{1-c}V_c$ (présent travail).

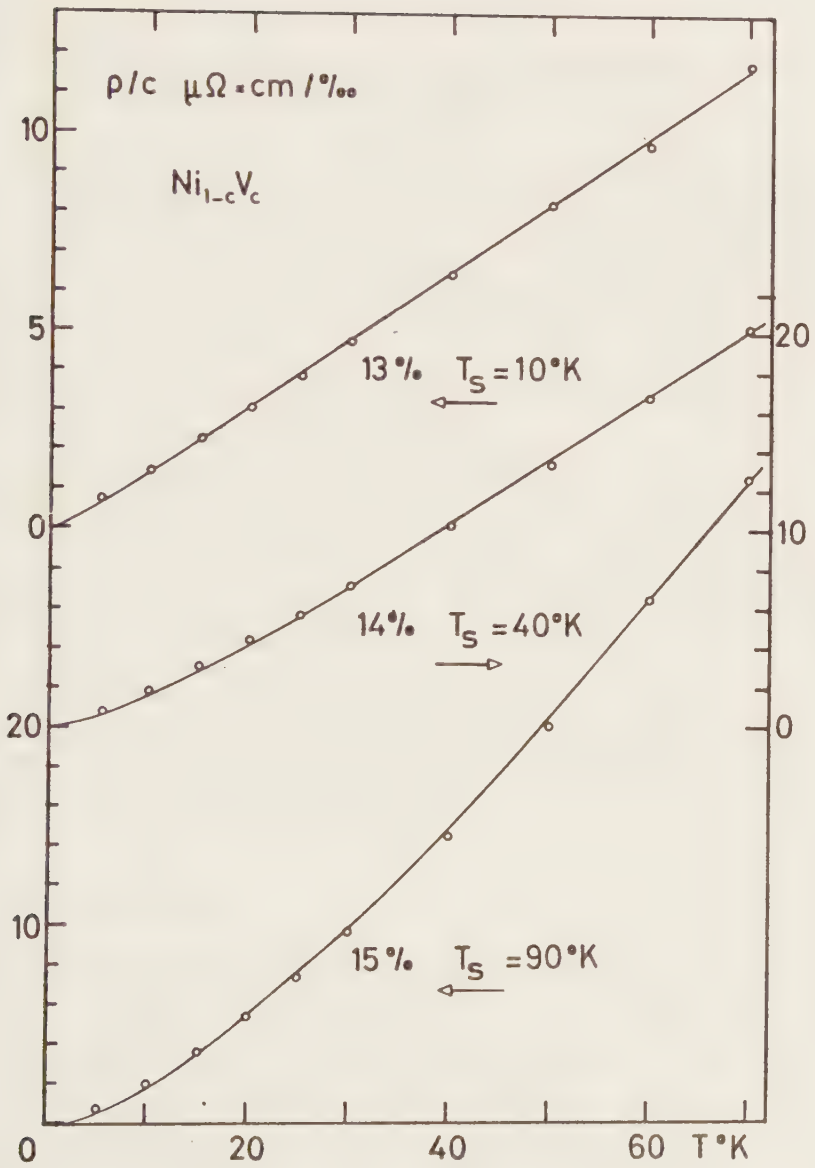


Figure V. 17 : Résistivité des alliages $Ni_{1-c}V_c$ comparée à la courbe universelle de Kaiser et Doniach (1970).

V - 3. 3. 5 Effet d'un champ magnétique sur la diffusion des électrons par les inhomogénéités magnétiques.

Les mesures de magnétorésistance faites sur les alliages $Ni_{1-c}V_c$ donnent des résultats similaires à ceux observés dans des alliages PdNi presque magnétiques (Schindler and La Roy 1971, Purwins et coll. 1972) ; elles confirment l'interprétation qualitative donnée précédemment : la magnéto-résistance négative, observée lorsque l'on fait varier la température , ainsi que la décroissance des coéfficients A et B lorsque le champ magnétique croît, ont pour origine le blocage de la diffusion des électrons par les fluctuations de spins : l'application d'un champ magnétique empêche la diffusion avec renversement des spins des impuretés presque magnétiques.

La grande similitude des propriétés de transport avec et sans champ magnétique entre nos alliages concentrés à base de nickel et les alliages PdNi montre, au moins qualitativement, que les propriétés de transport étudiées ici sont dominées par la contributions des impuretés presque magnétiques dans un domaine de température allant de 4°K à 300°K. Les impuretés magnétiques interviennent à plus basse température ($T \# 10^{-2}$°K, cf. Laborde et coll. 1973, fig. V. 15).

Il faut finalement remarquer que le schéma admettant la présence de deux types d'impuretés magnétiques possédant des températures de fluctuation de spin Θ_1'' et Θ_2'' permet de rendre compte des variations concomittantes des coéfficients B et C avec le champ magnétique H, du fait que ce dernier modifie les Θ_i''.

V - 4. Conclusion.

La présente étude des alliages concentrés à base de nickel met en évidence la nature inhomogène de la transition magnétique lorsque la concentration en nickel est diminuée de telle sorte que l'on passe, à basse température, de l'état ferromagnétique vers l'état paramagnétique. Ce sont ces inhomogénéités - impuretés presque magnétiques et magnétiques (nuages) - qui sont responsables du comportement caractéristique des propriétés de transport dans la région de transition magnétique. Nous avons plus particulièrement montré qu'en ce qui concerne la résistivité électrique, la présence de ces inhomogénéités donne lieu à un maximum du coéfficient A ($\rho(T) - \rho(0) = AT^n$) ou B

($\rho(T) - \rho(0) = BT + CT^2$) correspondant à une transition entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique. De plus, l'évolution du comportement de la résistivité, en fonction de l'élément allié au nickel, permet de relier directement l'origine des processus de diffusion contribuant à la résistivité électrique à la taille et à la concentration des inhomogénéités magnétiques.

Ce comportement de la résistivité électrique, qui a déjà été observé isolément dans les alliages $Ni_{1-c}Rh_c$ et Ni Pd par d'autres auteurs, et que nous avons observé dans les alliages $Ni_{1-c}V_c$, $Ni_{1-c}Cr_c$, $Ni_{1-c}Mo_c$, $Ni_{1-c}Ir_c$ et $Ni_{1-c}Ru_c$, nous incite a conclure que l'inhomogénéité de la transition magnétique est un phénomène général, au moins dans les alliages concentrés à base de nickel, et l'existence d'un maximum des coefficient A et B est donc untest de la présence d'une telle transition magnétique.

Enfin l'étude des propriétés de transport des alliages $Ni_{1-c}Fe_c$, dans la région "invar", met en évidence l'existence d'une transition du ferromagnétisme fort vers le ferromagnétisme faible en raison du comportement caractéristique de la résistivité résiduelle, en liaison avec la variation de l'aimantation à saturation. Une étude récente, faite par ailleurs, a montré un comportement similaire dans les alliages $Ni_{1-c}Mn_c$.

CHAPITRE VI

PROPRIETES DE TRANSPORT ET PROPRIETES MAGNETIQUES DANS LES ALLIAGES CONCENTRES A BASE DE FER : CAS DES ALLIAGES $Fe_{1-c}\ Cr_c$.

CHAPITRE VI PROPRIETES DE TRANSPORT ET PROPRIETES MAGNETIQUES DANS LES ALLIAGES CONCENTRES A BASE DE FER : CAS DES ALLIAGES $Fe_{1-c}\ Cr_c$.

VI - 1. Propriétés de transport et propriétés magnétiques des alliages $Fe_{1-c}\ Cr_c$.

1.1 Les propriétés physiques connues pour le système $Fe_{1-c}\ Cr_c$

1.2 Données expérimentales nouvelles.

1.2.1 Résistivité électrique.

1.2.2 Propriétés magnétiques.

VI - 2. 1 Les propriétés physiques caractéristiques d'un verre de spin, cas du système $Fe_{1-c}Au_c$.

2.2 Existence d'une structure magnétique particulière dans les alliages $Fe_{1-c}Cr_c$.

VI - 3 Conclusion.

VI Propriétés de transport et propriétés magnétiques dans les alliages concentrés à base de fer : cas des alliages $Fe_{1-c}Cr_c$.

Le caractère inhomogène de la transition magnétique dans les alliages à base de nickel est un fait général bien acquis, ainsi que cela a été montré dans le chapitre précédent. L'existence de nuages magnétiques n'est pas une particularité des alliages à base de nickel ; ainsi Pataud et Tournier (1973) ont mis en évidence, dans les alliages $Fe_{1-c}V_c$, l'existence de moments géants de l'ordre de $28\mu_B$ dans la région de transition entre l'état paramagnétique et l'état ferromagnétique. Il nous a paru intéressant d'étendre notre étude aux alliages concentrés dont l'élément ferromagnétique est le fer, afin de vérifier, d'abord si là encore la transition de l'état ferromagnétique vers un autre état magnétique est accompagnée d'importantes inhomogénéités magnétiques, ensuite si l'existence de cette inhomogénéité donne lieu au même comportement caractéristique des propriétés de transport que celui observé dans les alliages concentrés à base de nickel. En particulier, l'apparition d'un maximum du coéfficient A de la résistivité électrique doit, s'il existe, mettre en évidence cette transition. L'étude des propriétés de transport et des propriétés magnétiques des alliages $Fe_{1-c}Cr_c$, réalisée par des mesures de résistivité électrique, de points de Curie et d'aimantation à saturation, met en évidence l'existence d'importantes inhomogénéités (VI - 1). Puis nous comparons nos résultats à ceux concernant d'autres alliages concentrés (système $Fe_{1-c}Au_c$), mettant en évidence l'existence d'une structure magnétique s'apparentant aux "verres de spin" pour $70at\% < c_{Cr} < 80at\%$ (VI - 2 et VI - 3).

VI - 1. Propriétés de transport et propriétés magnétiques des alliages $Fe_{1-c}Cr_c$ dans la région de disparition du ferromagnétisme.

1.1 Les propriétés physiques connues pour le système $Fe_{1-c}Cr_c$.

Jusqu'à présent, le seul domaine étudié de façon détaillée a été celui correspondant aux alliages riches en chrome qui sont antiferromagnétiques (Rajan et coll. 1960, Ishikawa et coll. 1965, Arajs and Dunmyre 1966, 1967a, 1967b, Ishikawa et coll. 1967, Arajs 1970, Arajs and Anderson 1971) et montrent dans certaines conditions de température et de concentration un comportement superparamagnétique (Ishikawa 1964, Ishikawa et coll. 1965, Sato et coll. 1969). L'extrapolation des températures de Néel en fonction de la concentration montre que l'antiferromagnétisme doît disparaître aux alentours de 80at % Cr (fig. VI. 1). La transition de l'état antiferromagnétique vers l'état paramagnétique donne lieu à un minimum de la résistivité électrique correspondant à la température de Néel T_N (Rajan et Coll. 1960, Arajs and Dunmyre 1966). Les valeurs de T_N que nous obtenons pour nos alliages les plus concentrés en chrome ($c_{Cr} \geq 80$at %) sont en bon accord avec les résultats de Rajan et coll. (1960).

En ce qui concerne la région ferromagnétique, peu de résultats sont disponibles dans la région critique de disparition du ferromagnétisme, si ce ne sont quelques mesures d'aimantation et de température de Curie. (Arrott and Sato 1958, Nevitt and Aldred 1963). Des mesures de chaleur spécifique (Cheng et coll. 1960) sur un domaine de concentration assez large montrent un maximum peu prononcé du coéfficient γ aux alentours de 80 at % Cr (fig. VI. 2). Cox et Lucke (1967) n'observent cependant aucune anomalie du pouvoir thermoélectrique dans le même domaine de concentration. Les mesures de résistivités existant à ce jour dans le domaine qui nous intéresse sont faites dans la plupart des cas à des températures trop élevées pour être exploitables de notre point de vue, ou ne présentent pas suffisamment de précision (Rajan et coll. 1960, Schröder et coll. 1966, Cox and Lucke 1967). Les résultats de la diffusion neutronique pour des concentrations en chrome inférieures à 70 at % ne montrent pas d'effets d'environnement sur les moments magnétiques des atomes de fer (Rainford 1973). Enfin, le champ hyperfin sur le noyau de fer décroît d'une façon linéaire ($c_{Cr} \leqslant 60$at %) selon une simple règle de dilution (Johnson et coll. 1963).

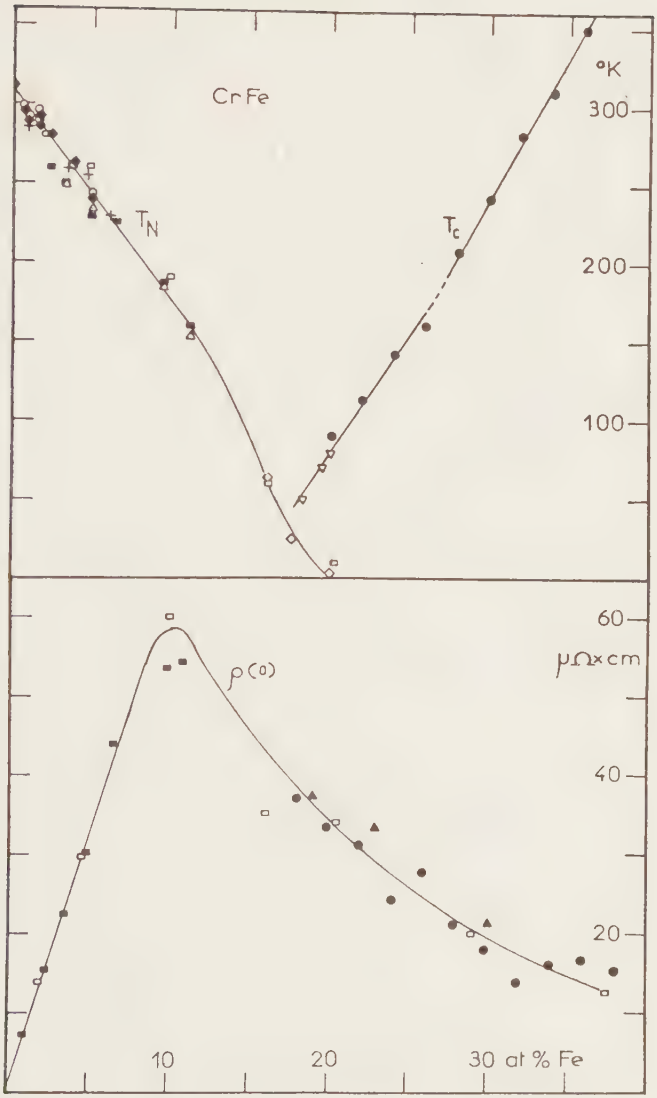


Figure VI. 1 : Températures de Néel et de Curie et résistivité électrique des alliages $Fe_{1-c}Cr_c$. □ Rajan et coll. (1960); ▽ Nevitt and Aldred (1963); + Ishikawa et coll. (1965); ■ Arajs and Dunmyre (1966); ○ , ◆ Ishikawa et coll. (1967); △ Arajs and Anderson (1971). ●, ◇ présent travail.

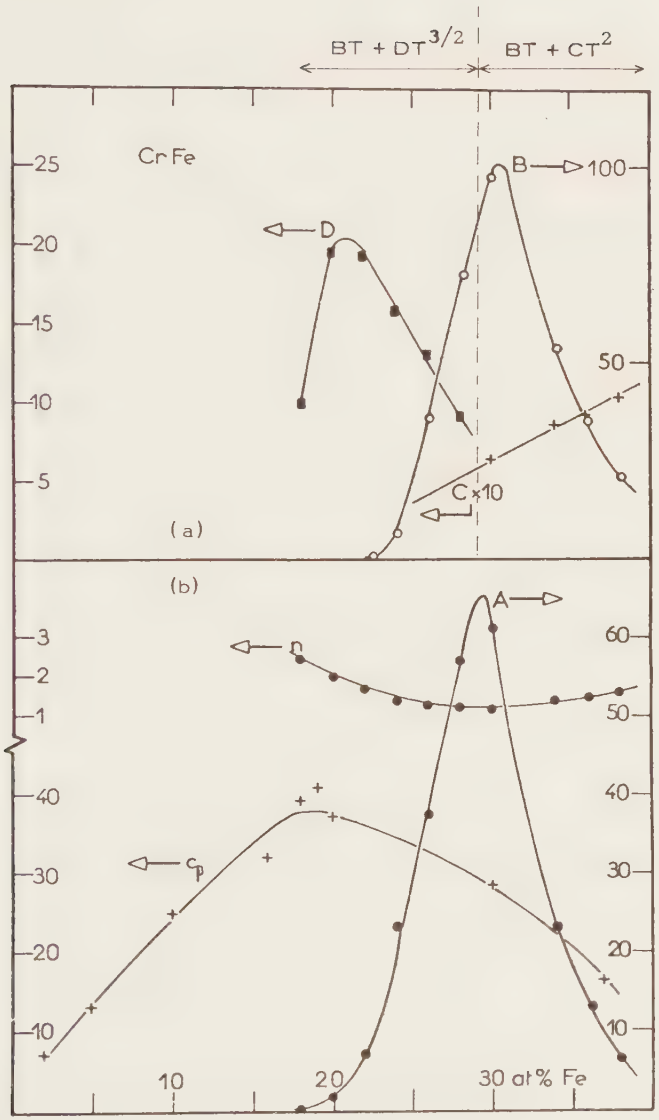


Figure VI.2 : (a) Coéfficients $B(n\Omega cm°K^{-1})$, $C(n\Omega cm°K^{-2})$ et $D(n\Omega cm°K^{-3/2})$. (b) Coéfficient A et exposant n correspondant à l'analyse $\rho(T) - \rho(0) = AT^n$ dans les alliages $Fe_{1-c}Cr_c$. Coefficient γ de la chaleur spécifique d'après Cheng et coll. (1960).

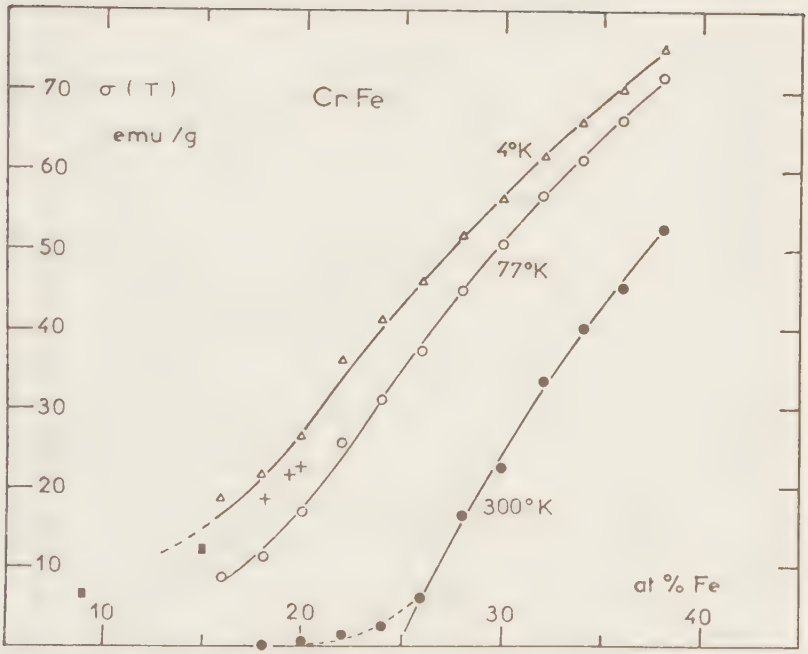


Figure VI. 3 : Aimantation à saturation des alliages $Fe_{1-c}Cr_c$. + Nevitt and Aldred (1963); ■ Ishikawa et coll. (1965); Δ, o, ● présent travail.

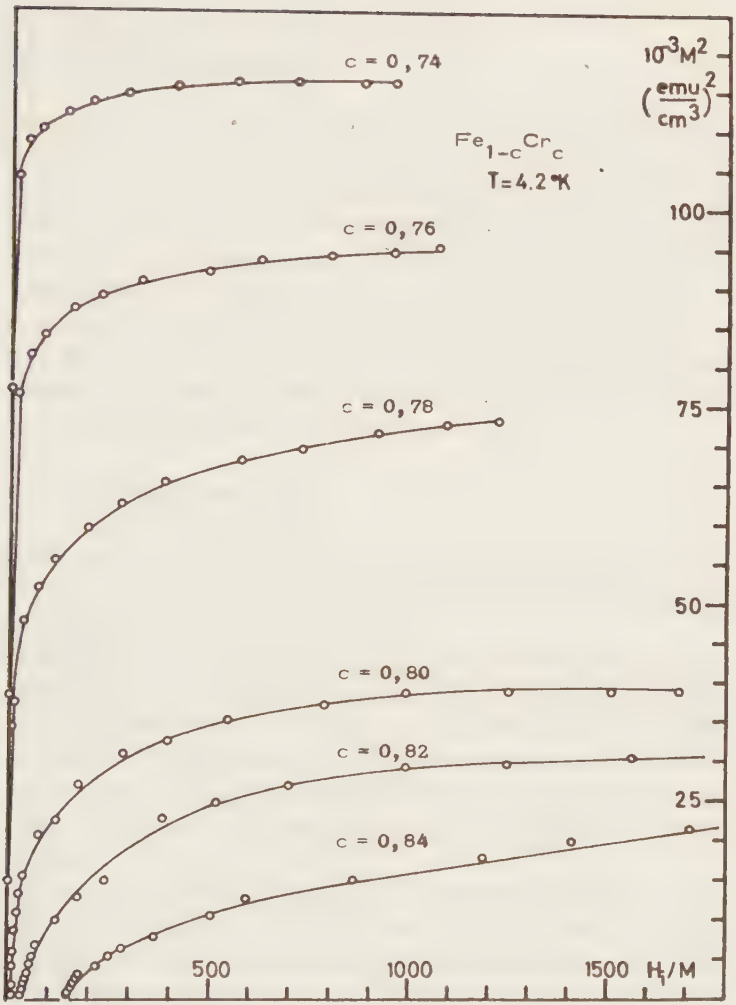


Figure VI.4 : Représentation d'Arrott de l'aimantation à saturation des alliages $Fe_{1-c}Cr_c$ pour T = 4,2°K.

VI - 1.2 Données expérimentales nouvelles.

1.2.1 Résistivité électrique.

La résistivité électrique des alliages $Fe_{1-c}Cr_c$ que nous avons étudiés (62at% $\leqslant c_{Cr} \leqslant$ 84at%) présente les mêmes caractères généraux que ceux que nous avons observés pour les alliages concentrés à base de nickel : la variation avec la température de la résistivité, $\rho(T) - \rho(0)$, peut être analysée selon la même loi phénoménologique AT^n que dans le cas des alliages concentrés à base de nickel. Le coéfficient A présente ici un pic pour une concentration de l'ordre de 71at % Cr, alors que l'exposant n passe par une valeur minimale pour la même concentration (fig. VI. 2a). Ce résultat, comparé à ceux du chapitre précédent, suggère qu'une transition magnétique a lieu pour une concentration en chrome de l'ordre de 71at %.

VI - 1.2.2 Propriétés magnétiques.

Cependant, les mesures de températures de Curie et d'aimantation à saturation montrent qu'il ne peut s'agir d'une transition de l'état ferromagnétique vers l'état paramagnétique.

La température de Curie T_C décroît linéairement lorsque la concentration en chrome augmente pour $c_{Cr} <$ 70at %, et s'extrapole vers une valeur nulle correspondant à $c_{Cr} \# 84$at %, alors que pour des concentrations en chrome supérieures à 70at %, la décroissance de T_c en fonction de la concentration est plus faible, mettant en évidence une discontinuité dans la variation de la température de Curie avec la concentration, pour une concentration d'environ 71at % Cr (fig. VI. 1).

L'aimantation à saturation des alliages étudiés présente aussi des propriétés remarquables : (i) A basse température (4,2°K), l'aimantation à saturation extrapolée en champ nul reste importante, même pour des concentrations aussi élevées que 84at % de chrome (fig. VI. 3), ce qui est en accord avec les résultats obtenus par Nevitt et Aldred (1963) et Ishikawa et coll. (1965) - ces derniers auteurs ont constaté qu'une aimantation à saturation de l'ordre de 1 emu/g subsiste à 1,2°K pour une concentration en chrome aussi élevée que 91at % -; (ii) De même que pour les alliages à base de nickel étudiés dans le chapitre précédent, la variation de l'aimantation en fonction du champ ne suit pas le comportement prévu par le test d'Arrott ("Arrott plots" fig. VI. 4), ce qui illustre la nature inhomogène du ferromagnétisme.

Les mesures de chaleur spécifique (Cheng et coll. 1960) montrent qu'il n'existe pas de changement de phase pour $c_{Cr} \# 70$at %, et comme la diffusion neutronique met en évidence l'absence d'inhomogénéités magnétiques pour des concentrations en chrome inférieures à 70at % (Rainford 1973), nous devons conclure de l'ensemble des données dont nous disposons que le maximum du coéfficient A pour $c_{Cr} \# 71$at % ne correspond pas à une transition de l'état ferromagnétique vers l'état paramagnétique, mais correspond à la transition de l'état ferromagnétique vers quelque autre état magnétique inhomogène que nous allons essayer de préciser en comparant nos résultats concernant les alliages $Fe_{1-c}Cr_c$ à ceux d'autres systèmes dont l'un des constituants est le fer, tel que le système $Fe_{1-c}Au_c$.

VI - 2.1 Les propriétés physiques caractéristiques d'un verre de spin, cas du système $Fe_{1-c}Au_c$.

Certains alliages dilués de métaux de transition dans une matrice noble présentent des moments bloqués sur les sites d'impuretés. L'orientation du moment se fait selon la direction du champ moléculaire local auquel il est soumis, donnant lieu à un arrangement d'ensemble désordonné des moments en champ extérieur nul et à température nulle. Ce type d'alliage est appelé verre de spin ou verre magnétique. Le système or - fer en est un cas type pour des concentrations en fer comprises entre 0,04at % et 1at % : dans cette gamme de concentration, de nombreuses propriétés magnétiques et de transport obéissent à une "loi d'échelle" (Blandin 1961, Souletie et Tournier 1969). Les grandeurs réduites, telles que la chaleur spécifique c_p/c ou l'aimantation M/c sont des fonctions uniques des variables T/c ou H/c, et les températures d'"ordre" sont proportionnelles à la concentration (Tholence et Tournier 1974). L'apparition d'un ordre à courte distance se manifeste par un pic de susceptibilité (Cannella et coll. 1971, Cannella and Mydosh 1972), de résistivité ($d\rho/dT$) (Mydosh et coll. 1968) et de pouvoir thermoélectrique (dS/dT) (Cannella et coll. 1970, Cannella and Mydosh 1972). La nature magnétique de cet ordre est révélée par le fait que le pic de susceptibilité disparaît lorsqu'un champ magnétique est appliqué (Cannella and Mydosh 1972). Le domaine de verre de spin est limité inférieurement en concentration par la disparition progressive du moment magnétique sur les impuretés (effet Kondo, cf. chap. I - 4.). En-dessous du domaine de verre de spin, la température d'ordre, par exemple, ne varie plus proportionnellement à la concentration et la susceptibi-

lité initiale décroît rapidement (Tholence et Tournier 1974). Au delà de la limite supérieure du domaine de verre de spin ($c_{Fe} \# 1at\%$), les propriétés physiques des alliages s'écartent peu à peu d'un comportement prévu par les lois d'échelles en raison des couplages entre atomes d'impuretés proches voisines qui deviennent de plus en plus nombreux; le domaine de concentration où les lois d'échelles ne sont plus obéies, et où un ordre ferromagnétique à grande distance n'est pas encore apparu ($1at\% < c_{Fe} < 12at\%$), correspond aux alliages dits "mictomagnétiques". (Ce nom a été introduit à l'origine par Beck (1971, 1972a, 1972b) pour désigner d'une façon générale des alliages présentant des moments bloqués et un ordre en moyenne antiferromagnétique). Cependant une définition plus restrictive et plus précise (Tholence and Tournier 1974) limite le mictomagnétisme au domaine de concentration où l'ordre antiferromagnétique à longue distance est de plus en plus perturbé par les interactions ferromagnétiques à courte distance. Dans cette région mictomagnétique, la température d'ordre varie peu avec la concentration ; sa détermination par différentes méthodes expérimentales, telles que aimantation à saturation (Crangle and Scott 1965), effet Mössbauer (Borg et coll. 1963, Gonser et coll. 1965, Violet and Borg 1966), résistivité électrique (Mydosh et coll. 1970), pouvoir thermoélectrique (Cannella et coll. 1970) et susceptibilité (Cannella et coll. 1971), donne des résultats concordants.

Ce comportement contraste avec celui correspondant à des concentrations en fer supérieures à 12at %, où apparaît un ordre ferromagnétique et où les températures de Curie, déterminées par différentes techniques expérimentales, varient beaucoup plus rapidement et sont en accord avec les valeurs extrapolées à partir des alliages concentrés en fer Fe Au. Là encore les diverses déterminations des points de Curie sont en bon accord entre elles, à l'exception des températures de transition obtenues par effet Mössbauer (Gonser et coll. 1965) qui sont très nettement inférieures aux températures de Curie dans un domaine de concentration compris entre la limite de la région mictomagnétique ($c_{Fe} \#$ 12at %) et $c_{Fe} \#$ 22at %. Des mesures récentes d'aimantation en champs faibles et d'effet Mössbauer (Murani 1973) montrent qu'un alliage $Fe_{0,15}Au_{0,85}$ présente un caractère superparamagnétique entre 50°K et 110°K. La température de Curie (110°K) observée traduit l'apparition, sur une échelle microscopique, d'un ordre ferromagnétique correspondant à l'apparition de moments géants. Le couplage entre ces nuages n'est pas suffisamment grand pour que le système dans son ensemble devienne une entité ferromagnétique, et chaque

nuage est libre de prendre une orientation quelconque par rapport aux autres nuages ; ce n'est que pour une température plus basse ($\#$ 50°K) que les nuages se bloquent sur une échelle macroscopique les uns par rapport aux autres dans des directions aléatoires pour former alors un alliage mictomagnétique. Si le temps de relaxation thermique des nuages est rapide par rapport au temps de vie des transitions Mössbauer ($\#$ 10^{-8}s), le spectre Mössbauer du fer ne pourra apparaître que lorsque les nuages sont bloqués les uns par rapport aux autres, c'est à dire à une température T_M, très nettement inférieure (50°K) à l'apparente température de Curie.

Par ailleurs, la diffusion diffuse des neutrons sous petits angles sur un alliage $Fe_{1-c}Au_c$ de même concentration (c_{Fe} = 15at %) montre une longueur de corrélation finie et sensiblement constante ($\#$ 50 Å) pour des températures inférieures à 50°K (Radhakrishna 1973).

Enfin, dans cette région superparamagnétique (12at % $\lesssim c_{Fe} \lesssim$ 22at %), la variation de la résistivité électrique avec la température est proportionnelle à $T^{3/2}$: $\rho(T) - \rho(0) = DT^{3/2}$; le coéfficient D devient très important lorsque la concentration en fer augmente (Mydosh and Ford 1972) et lorsque l'on tend vers un ordre ferromagnétique parfait.

VI - 2.2 Existence d'une structure magnétique particulière dans les alliages $Fe_{1-c}Cr_c$?

De même que pour les alliages concentrés à base de nickel (cf. chapitre V), deux possibilités se présentent pour l'analyse phénoménologique de la résistivité électrique dans l'état actuel des résultats expérimentaux. La première, où l'on analyse celle-ci sous la forme $\rho(T) - \rho(0) = AT^n$, ne fait apparaître qu'un maximum du coéfficient A pour une concentration qui ne correspond certainement pas à une transition de l'état ferromagnétique vers l'état paramagnétique. La seconde, où la variation avec la température de la résistivité est séparée en la contribution d'un terme linéaire (BT) et d'un terme quadratique (CT^2), semble pouvoir fournir le support d'une meilleure interprétation qualitative. En effet, d'après les résultats de cette analyse (fig. VI. 5a, 5b, 5c, 5d), il est évident que la variation de la résistivité en fonction de la température satisfait très bien une loi du type $\rho(T) - \rho(0) = BT + CT^2$ pour des concentrations en fer supérieures ou égales à 30 at%, alors que, pour de plus faibles concentrations en fer, une analyse similaire nécessite la décomposition de $\rho(T) - \rho(0)$ en deux termes dont l'un reste toujours proportion-

nel à la température, alors que l'autre varie comme $T^{3/2}$:

$$\rho(T) - \rho(0) = BT + DT^{3/2}$$

Le coéfficient B présente un maximum pour la même concentration en fer que le coéfficient A, alors que D passe par un maximum pour une concentration de l'ordre de 20at% (fig. VI.2b), très proche de la valeur correspondant à la disparition du ferromagnétisme prévue par les mesures de points de Curie.

Par ailleurs, les premiers résultats des mesures d'effet Mössbauer effectués sur un échantillon pulvérisé $Cr_{0,76}\ Fe_{0,24}$ montrent une température de transition inférieure à 65°K et qui est nettement différente de la température de Curie ($T_c \neq 125°K$) (fig. VI.6, Friedt 1974).

Compte tenu de l'ensemble de ces résultats, les propriétés de transport et les propriétés magnétiques du système fer-chrome, dans le domaine de concentration compris entre 20at % et 30at % de fer, pourraient alors être attribuées à l'existence d'un état superparamagnétique, analogue à celui qui existe dans le système or-fer pour 12at % $\lesssim c_{Fe} \lesssim$ 22at %. Sur la figure VI.7, sont schématisés les comportements d'un certain nombre de propriétés physiques - fonction de la concentration en fer - montrant les similitudes entre les systèmes $Fe_{1-c}Au_c$ et $Fe_{1-c}Cr_c$.

L'existence d'une phase magnétique particulière, du type superparamagnétique, dans le domaine de concentration compris entre 20 et 30at % Fe, permet d'expliquer qualitativement l'apparition, dans le système $Fe_{1-c}Cr_c$, d'un maximum des coéfficients A et B, bien que l'on reste apparemment dans le domaine ferromagnétique, en raison du passage d'un ordre à longue distance vers un ordre à courte distance. Dans ce cas, il apparaît un blocage des moments à basse température - de même que les moments étaient bloqués sous l'effet d'un champ magnétique dans les alliages concentrés à base de nickel - et la diminution correspondante des coéfficients A ou B est analogue à ce qui a été observé dans les alliages à base de nickel, où un champ magnétique extérieur de quelques dizaines de kilogauss suffit pour réduire les coéfficients A ou B d'un facteur 2.

Afin de préciser plus amplement la structure magnétique des alliages $Fe_{1-c}Cr_c$ dans le domaine de concentration que nous avons étudié, des mesures d'effet Mössbauer plus détaillées doivent se poursuivre, et des informations supplémentaires importantes seront fournies par des mesures de magnétorésistance et de diffraction neutronique.

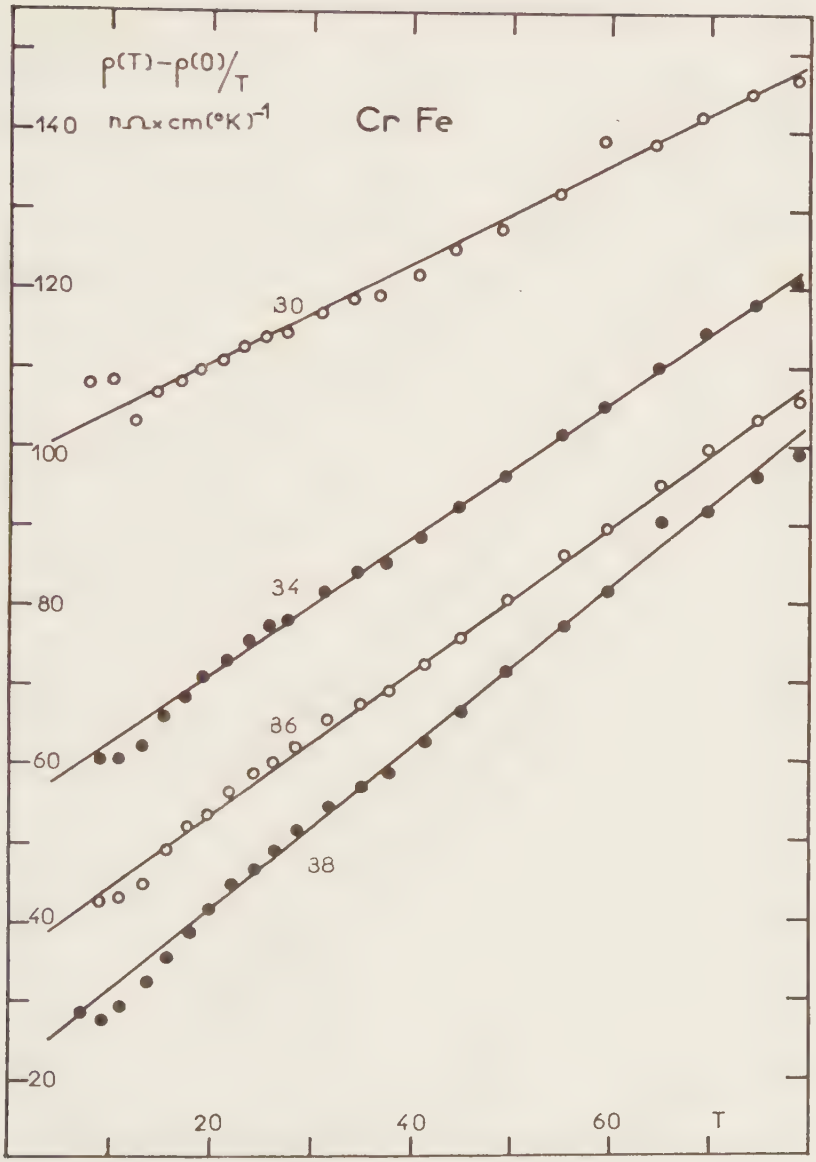


Figure VI. 5a : $\rho(T) - \rho(0)/T = B + CT$ dans les alliages du type CrFe pour $c_{Fe} \geqslant 30$ at% Fe.

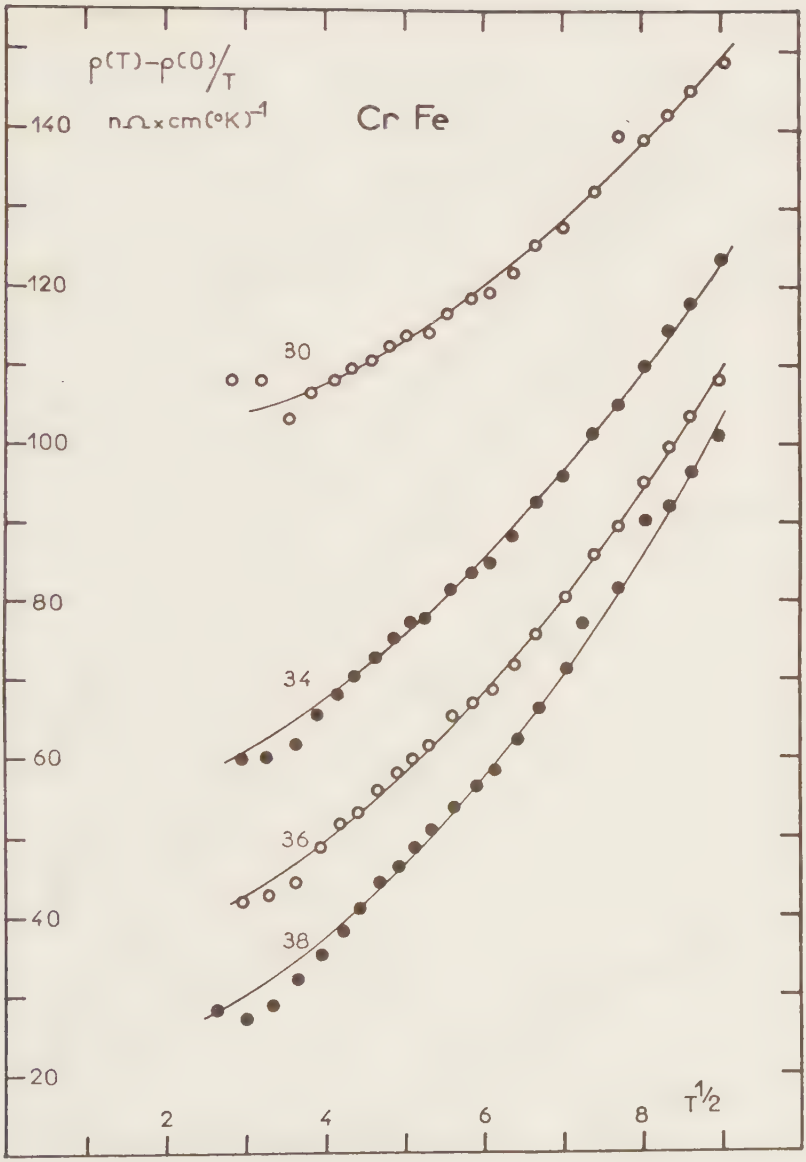


Figure VI. 5b : $\rho(T) - \rho(0) / T = B + DT^{1/2}$ dans les alliages du type CrFe pour $c_{Fe} \geqslant 30$ at % Fe.

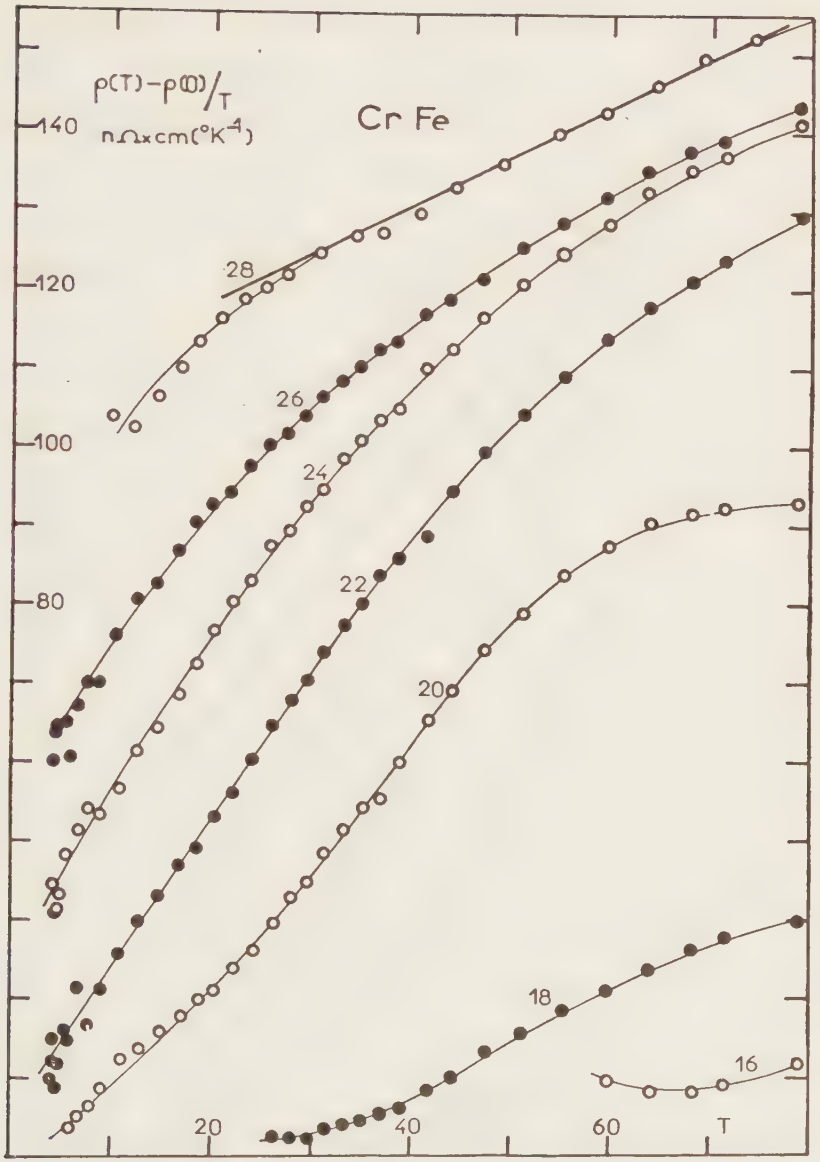


Figure VI. 5c : $\rho(T) - \rho(0) / T = B + CT$ dans les alliages du type CrFe pour $c_{Fe} < 30$ at % Fe.

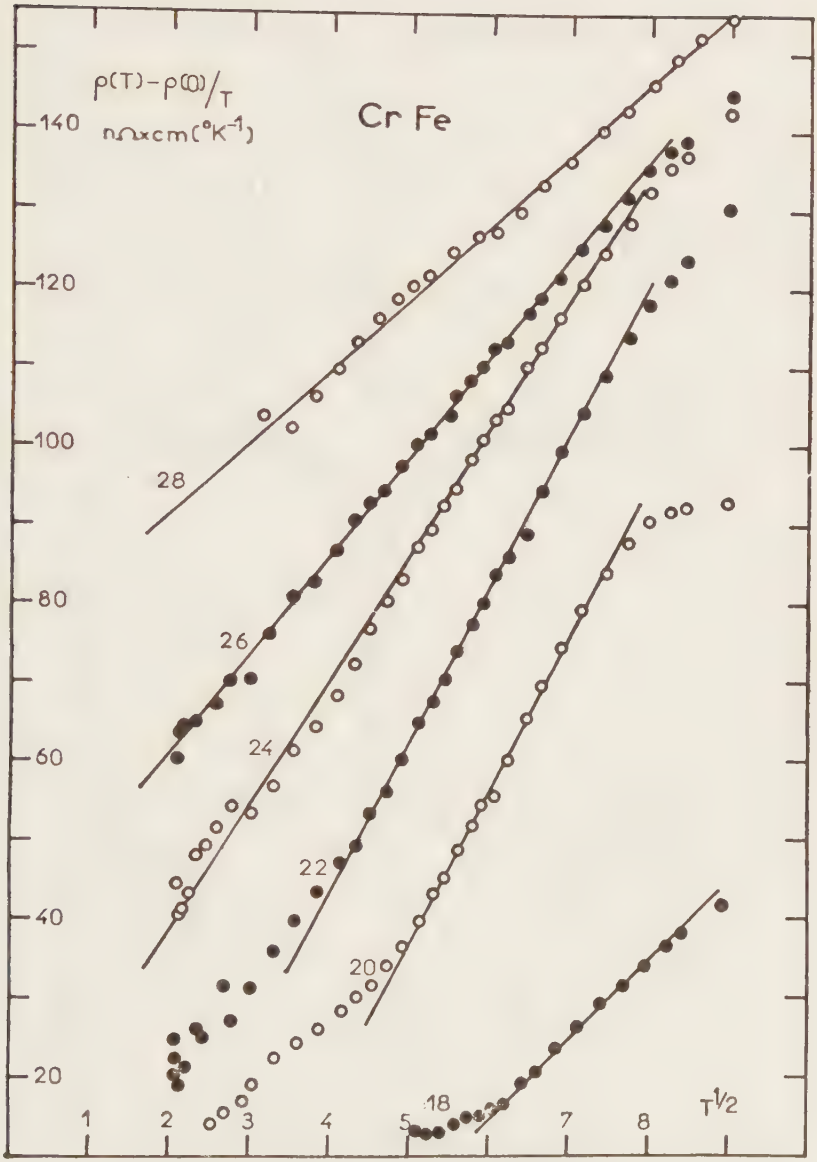


Figure VI. 5d : $\rho(T) - \rho(0) / T = B + DT^{3/2}$ dans les alliages du type CrFe pour $c_{Fe} < 30$ at % Fe.

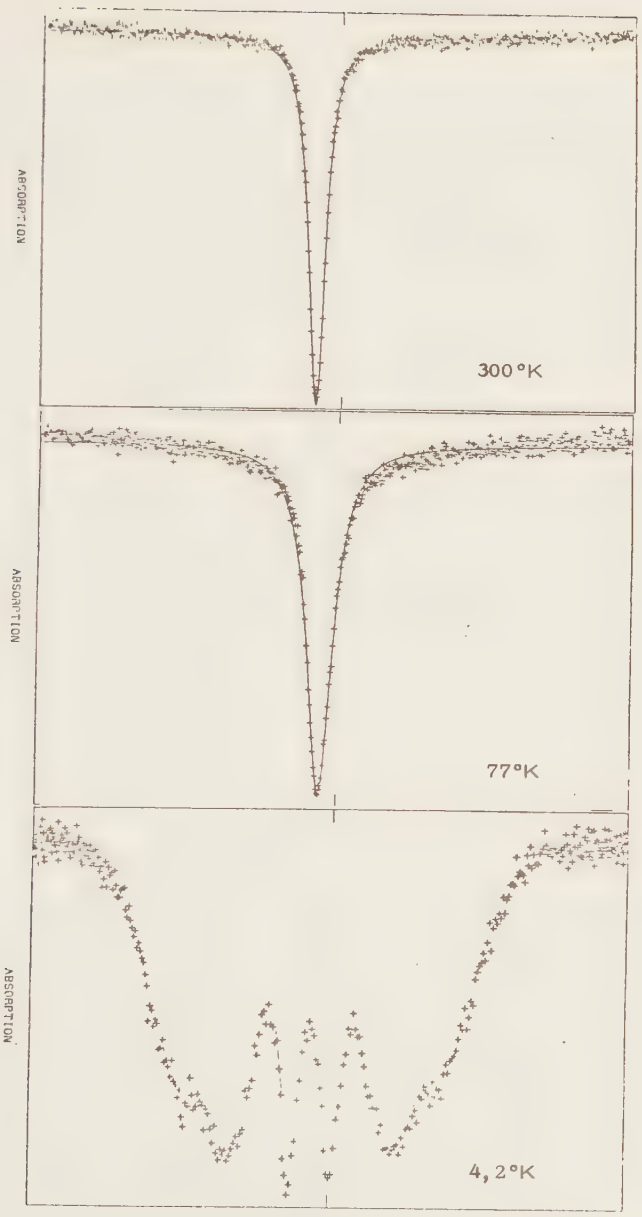


Figure VI. 6 : Spectre Mössbauer d'un alliage $Fe_{0,76}Cr_{0,24}$.
(d'après Friedt 1974).

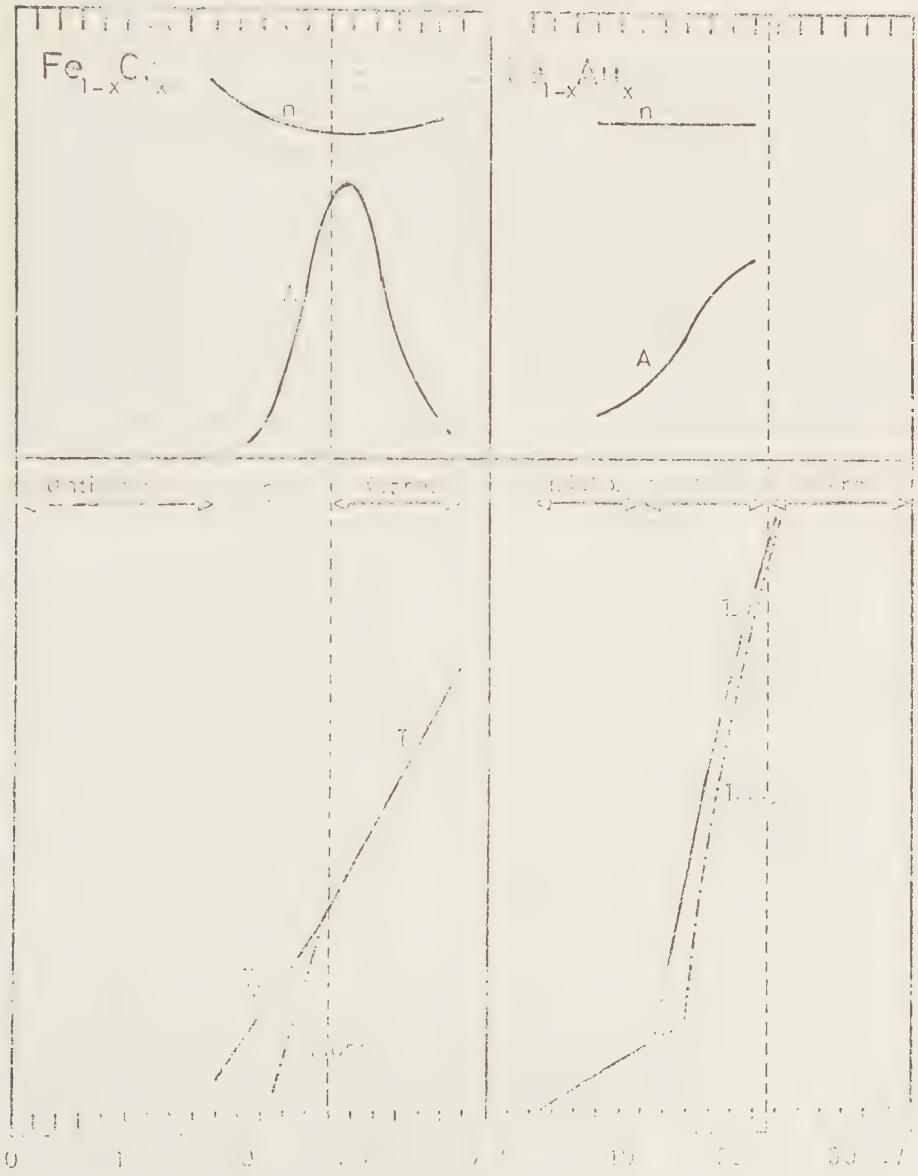


Figure VI. 7 : Comparaison de quelques propriétés des alliages des systèmes fer-chrome et fer-or.

VI - 3 Conclusion.

Les propriétés magnétiques et les propriétés de transport des alliages $Fe_{1-c}Cr_c$ font ressortir un caractère superparamagnétique sur un domaine de concentration allant de 20at % à 30at % Fe. Alors que dans les alliages à base de nickel, les pics que présentent les coéfficients A ou B, en fonction de la concentration, correspondent au passage de l'état ferromagnétique vers l'état paramagnétique, ces mêmes pics apparaissent dans le domaine apparemment ferromagnétique pour le système Fe_{1-c} Cr_c. Nous suggérons que ce décalage pourrait être attribué au blocage des nuages magnétiques et des impuretés presque magnétiques pour $c_{Fe} < 30$at %, en raison de l'apparition d'un état superparamagnétique. Si l'on admet que l'importance des nuages magnétiques et des impuretés presque magnétiques voisines est donnée par l'ordre de grandeur des coéfficients A ou B, les inhomogénéites magnétiques sont pratiquement d'un ordre de grandeur plus importantes dans les alliages $Fe_{1-c}Cr_c$ ($A_{max} \neq$ 70nΩ cm°K^{-n}) que dans les alliages à base de nickel (A_{max} = 16 à 20nΩ cm°K^{-n}).

CONCLUSION

L'étude des propriétés magnétiques et des propriétés de transport de trois types d'alliages différents (alliages paramagnétiques dilués à base de métal noble (cuivre), alliages dilués à base d'éléments de transition ferromagnétique (cobalt), alliages concentrés à base d'éléments de transition ferromagnétiques (nickel, fer) au voisinage de la transition magnétique), que nous avons exposés dans ce travail, permet d'énoncer un certain nombre de resultats.

– Dans le chapitre III, les ecarts à la loi de Matthiessen observés sur un certain nombre d'alliages à base de cuivre, dans un domaine de concentration où les impuretés peuvent être considérées comme isolées, montrent que :

(i) A basse température il n'apparaît pas de comportement de l'écart à la loi de Matthiessen caractéristique de la matrice, et présentant une loi de variation unique en fonction de la température, en raison des nombreux processus de diffusion agissant simultanément, et en raison de l'importance des processus "U".

(ii) A haute température par contre ($T > 25°K$), l'allure générale des ecarts à la loi de Matthiessen, et en particulier le maximum observé aux alentours de $70°K$, est une caractéristique de la matrice.

Cett étude montre également qu'une impureté de cobalt, par exemple, qui présente un caractère presque magnétique, fournit une contribution à la résistivité électrique due aux fluctuations de spin, alors que l'impureté de rhodium présente un caractère non magnétique.

– Dans le chapitre IV, l'analyse détaillée des écarts à la loi de Matthiessen que présentent les alliages dilués à base de cobalt a permis de déterminer la dépendance , avec la température, de la résistivité dans chaque bande pour le cobalt pur. La résistivité des sous-bandes a pu être analysée en termes de diffusion électrons-électrons et diffusion électrons-magnons. Cette analyse met, de plus, en évidence un terme de mélange de spin (couplage entre bandes) et montre que la résistivité de la bande sf du cobalt présente le même comportement que celui d'un métal noble.

– Dans le chapitre V, l'étude d'alliages concentrés à base de nickel et de fer au voisinage de la disparition du ferromagnétisme, a permis de préciser la structure magnétique d'un alliage au voisinage de la transition d'un état ferromagnétique vers un autre état magnétique. Nous avons pu montrer que

les inhomogénéités magnétiques, très importantes au voisinage d'une transition magnétique, sont constituées de nuages magnétiques entourés d'impuretés presque magnétiques, les premières contribuant à la résistivité à très basse température, ($T < 10^{-1}$ °K), les secondes contribuant à la résistivité à température plus élevée ($T > 10^{-1}$ °K). Les nuages et leur environnement peuvent être bloqués par un champ magnétique. Leurs propriétés de transport caractéristiques constituent un test permettant de détecter une transition entre deux états magnétiques : transition ferromagnétique fort - ferromagnétique faible ou transition ferromagnétique - paramagnétique.

- Dans le chapitre VI, l'étude des alliages concentrés du type $Fe_{1-c}\ Cr_c$ met en évidence l'existence d'un domaine de concentration (20 at % $< c_{Fe} <$ 22at %) où la structure magnétique s'apparente au superparamagnétisme observé dans les alliages $Au_{1-c}\ Fe_c$ pour 12 at % $< c_{Fe} <$ 22 at %. Là encore, l'étude des propriétés de transport constitue un test pour l'apparition d'une transition magnétique.

L'étude des propriétés physiques des alliages concentrés se poursuit en liaison avec des études faites par ailleurs, tant du point de vue théorique qu'expérimental. Plus particulièrement, les mesures de magnétorésistance, de diffraction neutronique et d'effet Mössbauer doivent préciser la structure magnétique des alliages du système chrome-fer. L'étude des propriétés de transport et des propriétés magnétiques sera étendue à d'autres systèmes à base de fer, tel que le système molybdène-fer par exemple, afin d'avoir une vue plus générale sur les mécanismes d'apparition du ferromagnétisme, et sur le rôle joué par les impuretés presque magnétiques. L'étude des propriétés de transport et des propriétés magnétiques à très basse température, permettra de caractériser l'influence des impuretés magnétiques et de préciser la nature de l'ordre.

BIBLIOGRAPHIE

Ahmad H. M. and Greig D., Conf. sur les systèmes désordonnés, Strasbourg, 10 - 15 septembre 1973

Alekseevski N. E. and Gaidukov Yu. P., Sov. Phys., JETP, 35, 383, 1959

Alley P. and Serin B., Phys. Rev., 116, 334, 1959

Amamou A., comm. privée, Strasbourg, 1974

Amamou A. and Gautier F., J. Phys. F (Metal Phys.), à paraître 1974

Amamou A., Gautier F. and Loegel B., Conf. Int. de Magnétisme, Moscou 22 - 28 août 1973

Amamou A., Gautier F and Loegel B., Conf. sur les systèmes désordonnés, Strasbourg, 10 - 15 septembre 1973

Amamou A. and Loegel B., J. Phys. F (Metal Phys.), 3, L 79, 1973

Anderson P. W., Phys. Rev., 124, 41, 1961

Arajs S., Phys. Stat. Sol., 37, 329, 1970

Arajs S. and Anderson E. E., Physica, 54, 617, 1971

Arajs S., Chessin H. and Colvin R. V., Phys. Stat. Sol., 7, 1009, 1964

Arajs S. and Dunmyre G. R., J. Appl. Phys., 37, 1017, 1966

Arajs S. and Dunmyre G. R., J. Appl. Phys., 38, 1157, 1967a

Arajs S. and Dunmyre G. R., J. Appl. Phys., 38, 1892, 1967b

Armstrong B. E. and Fletcher R., Can. J. Phys., 50, 244, 1972

Arrott A. and Sato H., Bull. Am. Phys. Soc., 3, 42, 1958

Atkinson A., J. Phys. F (Metal Phys.), 1, 863, 1971

Bass J., Adv. Phys., 21, 431, 1972

Beck P. A., Met. Trans., 2, 2015, 1971

Beck P. A., J. Less Common Metals, 28, 193, 1972

Beck P. A., "Magnetism in Alloys" (Ed. Waber J. T. and Beck P. A., Trans. Met. Soc. AIME) 1972

Berry R. J., Can. J. Phys., 48, 1441, 1970

Besnus M. J., Gottehrer Y. and Munschy G., Phys. Stat. Sol., 49, 597, 1972

Bhatia A. B. and Gupta O. P., Phys. Letters, A 29, 358, 1969

Blaker J. W. and Harris R., J. Phys. C (Sol. State), 4, 569, 1971

Blandin A., Thèse, Orsay, 1961

Boato G. and Vig J., Sol. State Comm., 5, 649, 1967

Borg R. J., Booth R. and Violet C. E., Phys. Rev. Letters, 11, 464, 1963

Brinkmann W. F., Bucher E., Williams H. J. and Maïta J. P., J. Appl. Phys., 39, 547, 1968

Broniewski W. et Pietrek W., Comptes Rendus (Paris), 201, 206, 1935
Brouers F., Ducastelle F., Gautier F. and Van Der Rest J., Conf. sur les systèmes désordonnés, Strasbourg, 10 - 15 septembre 1973
Bucher E., Brinkmann W.F., Maita J.P. and Williams H.J., Phys. Rev. Letters, 18, 1125, 1967
Cable J.W. and Hicks T., Phys. Rev. B., 2, 176, 1970
Cadeville M.C. and Campbell I.A., Phys. Letters, 25 A, 613, 1967
Cadeville M.C. and Loegel B., J. Phys. F (Metal Phys), 3, L 115, 1973
Campbell I.A., Caplin A.D. and Rizzuto C., Phys. Rev. Letters, 26, 239, 1971
Campbell I.A., Fert A. and Pomeroy A.R., Phil. Mag. 15, 977, 1967
Cannella V., Mydosh J.A., Phys. Rev., B 6, 4220, 1972
Cannella V., Mydosh J.A. and Budnick J.I., J. Appl. Phys., 42, 1689, 1971
Cannella V., Mydosh J.A. and Kawatra M.P., J. Appl. Phys., 41, 1421 1970
Caplin A.D. and Rizzuto C., J. Phys. C (Sol. State), 3, L 117, 1970
Caplin A.D. and Rizzuto C., Aust. J. Phys., 24, 309, 1971
Caroli B., Lederer P. and St James D., Phys. Rev. Letters, 23, 700, 1969
Caudron R., Meunier J.J. and Costa P., à paraître, 1974
Cheng C.H., Wei C.T. and Beck P.A., Phys. Rev., 120, 426, 1960
Chiffey R. and Hicks T.J., Phys. Letters, 34A, 267, 1971
Collins M.F. and Low G.G., Proc. Phys. Soc., 86, 535, 1965
Cox J.E. and Lucke W.H., J. Appl. Phys., 38, 3851, 1967
Crane L.T. and Zimmermann J.E., Phys. Rev., 123, 113, 1961
Crangle J., Phil. Mag., 46, 499, 1955
Crangle J. and Hallam G.C., Proc. Roy. Soc., 272, 119, 1963
Crangle J. and Parsons D., Proc. Roy. Soc., 255, 509, 1960
Crangle J. and Scott W.R., J. Appl. Phys., 36, 921, 1965
Crisp R.S., Henry W.G., Schroeder P.A. and Wilson R.W., J. Chem. Eng. Data, 11, 50, 1966
Damon D.H., Mathur M.P. and Klemens P.G., Phys. Rev., 176, 876, 1968
Domenicali C.A. and Christenson E.L., J. Appl. Phys., 32, 2450, 1961
Dreyfuss-Bourquard A., Thèse 3ème cycle, Strasbourg 1968
Dreyfuss-Bourquard A., non publié, 1970
Dreyfuss-Bourquard A., Sol. State Comm., 8, 1203, 1970
Dreyfuss-Bourquard A., Gautier F. et Loegel B., J. de Phys., C 1, 510, 1971

Dugdale J.S. and Basinski Z.S., Phys. Rev., 157, 552, 1967
Dugdale J.S. and Firth L.D., Phys. Kondens. Materie, 9, 54, 1969
Durand J., Thèse 3ème cycle, Strasbourg, 1969
Durand J. et Gautier F., J. Phys. Chem. Sol., 31, 2773, 1970
Dworin L., Phys. Rev. Letters, 26, 1244, 1971
Ekin J.W. and Maxfield B.W., Phys. Rev., B2, 4805, 1970
Ekin J.W. and Maxfield B.W., Phys. Rev., B4, 4215, 1971
Farrell T. and Greig D., J. Phys. C (Sol. State), 1, 1359, 1968
Fert A., J. Phys. C (Sol. State), 2, 1784, 1969
Fert A., Thèse, Paris-Sud, 1970
Fert A., J. Phys. F (Metal Phys) 1, L 42, 1971
Fert A. and Campbell I. A., Phys. Rev. Letters, 21, 1190, 1968
Friedel J., Nuovo. Cim. Supp., 7, 287, 1958
Friedt J.M., comm. privée, Strasbourg, 1974
Gautier F., "Propriétés électroniques des métaux et alliages" (Ed. Masson-Paris) p. 157-377, 1973
Gautier F., Brouers F., Van der Rest J., Conf. sur les systèmes désordonnés, Strasbourg, 10 - 15 septembre 1973
Gonser U., Grant R.W., Meechan C.J., Muir Jr A.H. and Wiedersich H., J. Appl. Phys., 36, 2124, 1965
Götze W. and Schlottmann P., a paraître, 1974
Gregory I.P. and Moody D.E., comm. privée, 1973
Gupta K.P., Cheng C.H. and Beck P.A., J. Phys. Chem. Sol., 25, 73, 1964
Hamann D.R., Phys. Rev., 186, 549, 1969
Hasegawa H. and Kanamori J., J. Phys. Soc. Jap., 31, 382, 1971
Hasegawa H. and Kanamori J., J. Phys. Soc. Jap., 33, 1599, 1972 a
Hasegawa H. and Kanamori J., J. Phys. Soc. Jap., 33, 1607, 1972 b
Hicks T.J., Rainford B., Kouvel J.S., Low B.G. and Comly J.B., Phys. Rev. Letters, 22, 531, 1969
Houghton R.W., Sarachik M.D. and Kouvel J.S., Sol. State Comm., 10, 369, 1972
Houghton R.W., Sarachik M.D. and Kouvel J.S., Phys. Rev. Letters, 25, 238, 1970
Hugel J., Thèse 3ème cycle, Strasbourg, 1971
Inoué K. and Nakamura Y., Phys. Stat. Sol., 58, 355, 1973
Ishikawa Y., J. Appl. Phys., 35, 1054, 1964
Ishikawa Y., Hoshino S. and Endoh Y., J. Phys. Soc. Jap., 22, 1221, 1967
Ishikawa Y., Tournier R. and Filippi J., J. Phys. Chem. Sol., 26, 1727, 1965

Jaccarino V. and Walker L.R., Phys. Rev. Letters, 15, 258, 1965
Jacobs I.S. and Schmitt R.W., Physica, 24, S 174, 1958
Jellinghaus W. und De Andrès A., Ann. Physik, 5, 187, 1960
Johnson C.E., Ridout M.S. and Cranshaw T.E., Proc. Phys. Soc., 81, 1079, 1963
Jullien R., Béal M.T. and Coqblin B., à paraître, 1974
Kagan Yu. and Zhernov A.P., Sov. Phys., JETP, 23, 737, 1966
Kagan Yu. and Zhernov A.P., Sov. Phys., JETP, 33, 990, 1971
Kaiser A.B. and Doniach S., Int. J. Magnetism, 1, 11, 1970
Kanamori J. and Hasegawa H., J. de Phys., C1, 32, 281, 1971
Kanamori J. and Hasegawa H., J. Phys. Soc. Jap., 31, 382, 1971
Kanamori J. and Hasegawa H., J. Phys. Soc. Jap., 33, 1599, 1972
Kierspe W., Z. Metallk., 58, 895, 1967
Kjekshus A. and Pearson W.B., Can. J. Phys., 40, 98, 1962
Kondo J., Prog. Theor. Phys., 32, 37, 1964
Köster W. und Gmöhling D., Z. Metallk., 52, 713, 1961
Kouvel J.S. and Comly J.B., Phys. Rev. Letters, 24, 598, 1970
Laborde O., Loegel B. and Radhakrishna P., Conf. sur les systèmes désordonnés, Strasbourg, 10 - 15 septembre 1973
Lederer P. and Mills D.L., Sol. State Comm., 5, 131, 1967
Leger M.G. and Muir W.B., Phys. Stat. Sol., 49, 659, 1972
Lengeler B., Schilling W. and Wenzl H., J. Low Temp. Phys., 2, 59, 1970
Leonard P., Cadeville M.C., Durand J. and Gautier F., J. Phys. Chem. Sol., 30, 2169, 1969
Liebermann L.N., Fredkin D.R. and Shore H.B., Phys. Rev. Letters, 25, 232, 1970
Loegel B., rapport DEA, 1968
Loegel B., Thèse 3ème cycle, Mulhouse, 1969
Loegel B., J. Phys. C, (Sol. State), 3, S 355, 1970
Loegel B., J. Phys. F (Metal Phys.), 3, L 106, 1973
Low G.G., Adv. Phys., 18, 371, 1969
Lowndes D.H., Miller K.M. and Springford M., Phys. Rev. Letters, 25, 1111, 1970
Marian V., Ann. de Phys., 7, 459, 1937
Meyer A.J.P., Thèse, Strasbourg, 1950
Mills D.L., Fert A. and Campbell I.A., Phys. Rev. B3, 3863, 1971
Mishra S. and Beck P.A., à paraître, 1974

Moody D.E., Staveley M.G. and Kuentzler R., Phys. Letters, 33 A, 244, 1970

Muellner W.C. and Kouvel J.S., AIP Conf. Proc. N°5, Magnetism and Magnetic Materials, p. 487 - 91 (ed. C.D. Graham and J.J. Rhyne, New York), 1971

Murani A.P., Conf. sur les systèmes désordonnés, Strasbourg, 10 - 15 septembre 1973

Mydosh J.A. and Ford P.J., Symp. on Amorph. Magnetism, Wayne State Univ., août 1972

Mydosh J.A., Kawatra M.P., Budnick J.I., Kitchens T.A. and Borg R.J. LT 11, Vol. II, 1324, 1968

Mydosh J.A., Kawatra M.P. and Cannella V., Phys. Stat. Sol., 39, K 47, 1970

Natta M., Conf. sur les systèmes désordonnés, Strasbourg, 10 - 15 septembre 1973

Nevitt M.V. and Aldred A.T., J. Appl. Phys., 34, 463, 1963

Nourtier A., J. de Phys., 33, 135, 1972a

Nourtier A., J. de Phys., 33, 579, 1972b

Parlebas J.C. and Gautier F., J. Phys. F (Metal Phys.), à paraître 1974

Pataud P. and Tournier R., Conf. sur les systèmes désordonnés, Strasbourg, 10 - 15 septembre 1973

Perrier J.P., Tissier B. and Tournier R., Phys. Rev. Letters, 24, 313, 1970

Purwins H.G., Schulz H. and Sierro J., Int. J. Magnetism, 2, 153, 1972

Purwins H.G., Schulz H. and Sierro J., Int. J. Magnetism, 3, 337, 1972

Radhakrishna P., Comm. privée, Grenoble, 1973

Rainford B., Comm. privée, Strasbourg, 1973

Rajan N.S., Waterstraat R.M. and Beck P.A., J. Appl. Phys., 31, 731, 1960

Rechenberg H., Billard L., Chamberod A. and Natta M., J. Phys. Chem. Sol., 34, , 1973

Reck R.A. and Fry D.L., Phys. Rev., 184, 492, 1969

Rice M.J., Phys. Rev. Letters, 20, 1439, 1968

Rice M.J., Phys. Rev. Letters, 23, 1108, 1969

Rice M.J. and Bunce O., Phys. Rev., B2, 3833, 1970

Riedinger R., J. Phys. Chem. Sol., 1970

Riedinger R., Thèse, Strasbourg, 1971

Riedinger R., J. Phys. F (Metal Phys.), 1, 392, 1971

Riedinger R., J. Phys. F (Metal Phys.), 3, 967, 1973

Rivier N. and Slatic V., J. Phys. F (Metal Phys.), 2, L 99, 1972

Rivier N. and Zuckermann M., Phys. Rev. Letters, 21, 904, 1968

Robbins C.G. Clauss H. and Beck P.A., J. Appl. Phys., 40, 2269, 1969
Rode V.E. and Krynetskaya I.B., Sov. Phys. (Solid State), 14, 533, 1972
Romann R., Thèse CNAM, Mulhouse, 1965
Roussel J., comm. Privée, Strasbourg, 1970
Rowlands J.A., J. Phys. F (Metal Phys.), 3, L 149, 1973
Ryan F.M., Pugh F.M. and Smoluchowski R., Phys. Rev., 116, 1106, 1959
Sato H., Arrott A. and Kikuchi R., J? Phys. Soc. Jap., 10, 19, 1959
Schindler A.I. and La Roy B.C., Sol. State Comm., 9, 1817, 1971
Schindler A.I. and Rice M.J., Phys. Rev., 164, 759, 1967
Schotte D. and Schotte U., Sol. State Comm., 10, 131, 1972
Schrieffer J.R. and Wolff P.A., Phys. Rev., 149, 491, 1966
Schriempf J.T., Schindler A.I. and Mills D.L., Phys. Rev., 187, 959, 1969
Schröder K., Yessik M.J. and Baum N.P., J. appl. Phys., 37, 1019, 1966
Seth R.S. and Woods S.B., Phys. Rev., B2, 2961, 1970
Shirakawa Y., Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., 27, 485, 1939
Shirane G., Minkiewicz V.J. and Nathans D., J. Appl. Phys., 39, 383, 1968
Shoenberg D., Phil. Trans. Roy. Soc., A 255, 135, 1962
Shull C.G. and Wilkinson M.K., Phys. Rev., 97, 304, 1955
Sidorov S.K., Doroshenko A.V., Dubinin S.F., J. de Phys., C1, 32, 870, 1971
Smith H., Sol. State Comm., 8, 1991, 1970
Sondheimer E.H., Proc. Roy. Soc., A 203, 75, 1950
Sondheimer E.H. and Wilson A.H., Proc. Roy. Soc., A 190, 435, 1947
Souletie J. and Tournier R., J. Low Temp. Phys., 1, 95, 1969
Souletie J. and Tournier R., J. de Phys., C1, 32, 172, 1971
Stewart R.G. and Huebener R.P., Phys. Rev., B1, 3323, 1970
St Paul M., Souletie J., Thoulouze D. and Tissier B., J. Low Temp. Phys., 7, 129, 1972
Tari A. and Coles B.R., J. Phys. F (Metal Phys.), L69, 1971
Teixeira et Souletie J., à publier, 1974
Templeton I.M., Coleridge P.T. and Chollet L.F., Phys. Kond. Materie, 9, 21, 1969
Tholence J.L. and Tournier R., Phys. Rev. Letters, 25, 867, 1970
Tholence J.L. and Tournier R., J. de Phys., C1, 32, 211, 1971
Tournier R. and Blandin A., Phys. Rev. Letters, 24, 397, 1970
Tournier R., Weyssier J.J. and Weil L., J. Phys. Rad., 23, 522, 1962
Vedernikov M.V. and Kolomoets N.V. Sov. Phys. (Sol. State), 2, 2420, 1961

Violet C.E. and Borg R.J., Phys. Rev., 149, 540, 1966
White G.K. and Woods S.B., Phil. Trans. Roy. Soc., A 251, 273, 1959
Wilson A.M., Proc. Roy. Soc., A 167, 580, 1938
Window B., J. Phys. E (Scient. Instr.), 4, 401, 1971
Wolfarth E.P., J. Appl. Phys., 41, 1205, 1970
Woods S.B., Can. J. Phys., 34, 223, 1956
Zimmermann J.E. and Hoare F.E., J. Phys. Chem. Sol., 17, 52, 1960

TABLE DES MATIERES

Introduction. 1

Chapitre I. Structure électronique des métaux et alliages de transition et nobles. 2

I - 1. Alliages paramagnétiques. 4

1.1 Perturbation due à l'introduction d'une impureté dans un métal paramagnétique. 4

1.2 Apparition d'états liés virtuels dans les alliages de métaux normaux et de métaux de transition. 4

1.3 Etat magnétique d'une impureté isolée. 6

I - 2. Structure de bandes des métaux de transition. Cas des métaux ferromagnétiques. 7

2.1 Extension du modèle de Mott-Slater aux métaux ferromagnétiques. 11

2.2 L'écran dans chaque groupe de bandes de spin σ. 11

2.3 Ferromagnétiques forts et faibles. 12

2.4 Etats liés virtuels dans les alliages ferromagnétiques à base de nickel et de cobalt. 13

I - 3. Alliages concentrés - Transitions magnétiques. 14

3.1 Les modèles théoriques applicables aux alliages concentrés. 14

3.2 Effets d'environnement. 15

I - 4. Propriétés de transport. 18

4.1 Résistivité résiduelle. 18

4.2 Dépendance de la résistivité électrique avec la température. 19

4.3 Ecarts à la loi de Matthiessen d'origines magnétiques dans les alliages de métaux nobles ou normaux avec des impuretés de transition. 20

4.4 Propriétés spécifiques aux impuretés isolées et aux amas. 22

4.5 Ecarts à la loi de Matthiessen dans les alliages à base de métaux de transition ferromagnétiques. 23

4.6 Dépendance de la résistivité avec la température dans les alliages concentrés. 24

Chapitre II. Techniques expérimentales et traitement thermique des échantillons. 25
II - 1. Elaboration et traitement thermique des échantillons. 25
II - 2. Mesures des résistivités. 27
2.1 Le cryostat. 27
2.2 La régulation. 28
2.3 Précision sur les mesures. 28
II - 3. Magnétorésistance. 29
II - 4. Mesures d'aimantation. 29
II - 5. Mesures de susceptibilité. 29
II - 6. Mesures de points de Curie. 30
Chapitre III. Ecarts à la loi de Matthiessen dans les alliages dilués à base de cuivre. 35
III - 1. Les origines des écarts à la loi de Matthiessen dans les alliages dilués à base de métaux nobles ou normaux. 36
1.1 Effets de l'anisotropie du temps de relaxation sur les écarts à la loi de Matthiessen. 37
1.2 Interférences entre les diffusion électrons-phonons et électrons-impuretés ; rôle des processus "U". 40
1.2.1 Diffusion électrons-phonons en présence d'impuretés et en l'absence de processus "U". 40
1.2.2 Modification du temps de relaxation avec la température. 40
1.2.3 Influence des fortes concentrations en impuretés. 41
1.2.4 Processus "U". 41
1.3 Effet de la perturbation du spectre de phonons par l'impureté. 42
1.4 Conclusion. 42
III - 2. Etude de quelques alliages dilués à base de cuivre. 43
2.1 Propriétés magnétiques des impuretés de cobalt dans le cuivre. 43
2.2 Les propriétés de transport des impuretés presque magnétiques de cobalt dans le cuivre. 44
2.2.1 Pouvoir thermoélectrique. 44
2.2.2 Résistivité résiduelle. 44
2.2.3 Résistivité à basse température ($T \ll 20°K$). 46
2.2.4 Résistivité à haute température ($T > 25°K$). 47
2.3 Alliage Cu Rh. 53

2.3.1 Ecarts à la loi de Matthiessen à basse température ($T < 40°K$). 53
2.3.2 Ecarts à la loi de Matthiessen à haute température ($T > 40°K$). 57
2.4 Impuretés s-p dans une matrice de cuivre. 57
2.4.1 Ecarts à la loi de Matthiessen à basse température ($T < 40°K$). 57
2.4.2 Ecarts à la loi de Matthiessen à haute température ($T > 40°K$). 60
III - 3 Conclusion. 61
Chapitre IV. La conductibilité à plusieurs bandes dans le cobalt. 62
IV - 1. Expression de l'écart à la loi de Matthiessen dans un modèle à deux bandes. 63
IV - 2. Ecarts à la loi de Matthiessen dans les alliages ternaires à base de cobalt. 65
IV - 3. Séparation des diverses contributions à la résistivité du cobalt pur. 70
IV - 4. Interprétation des résultats obtenus - Séparation et variations des résistivités de chaque sous-bande. 74
4.1 Origine d'un comportement phénoménologique $\Delta\rho(T) = AT^2 + BT^5$. 74
4.2 Séparation des différents processus de diffusion. 75
4.2.1 Variation de $\rho_{m\uparrow}$ avec la température. 75
4.2.2 Variation de $\rho_{m\downarrow}$ avec la température. 76
4.2.3 Ordre de grandeur et variation de $\mu = \rho_{m\downarrow}/\rho_{m\uparrow}$. 80
4.2.4 Variation de $\rho_{\uparrow\downarrow}$ avec la température. 80
IV - 5. Conclusion. 83
Chapitre V. Propriétés de transport dans les alliages concentrés à base de nickel. 85
V - 1. Propriétés magnétiques des alliages concentrés à base de nickel. 87
V - 2. Propriétés de transport dans les alliages concentrés ferromagnétiques à base de nickel. 92
2.1 Résistivité résiduelle. 92
2.1.1 Réisitivité résiduelle des alliages $Ni_{1-c}Fe_c$ dans la région invar. 93

2.1.2 Résistivité résiduelle des alliages à base de nickel présentant un état lié virtuel vide dans la limite diluée. 94

2.2 Variation de la résistivité avec la température dans le domaine ferromagnétique. 97

2.2.1 Alliage $Ni_{1-c}Co_c$.

2.2.2 Effet d'une transition ferromagnétique fort-ferromagnétique faible. 98

V - 3. Influence d'une transition de l'état ferromagnétique vers l'état paramagnétique sur les propriétés de transport des alliages concentrés à base de nickel. 101

3.1 Résistivité et magnétorésistance des alliages $Ni_{1-c}V_c$, $Ni_{1-c}Mo_c$, $Ni_{1-c}Cr_c$, $Ni_{1-c}Ru_c$, $Ni_{1-c}Ir_c$ dans la région de transition magnétique. 103

3.1.1 Résistivité. 103

3.1.2 Magnétorésistance. 111

3.2 Propriétés magnétiques des alliages concentrés à base de nickel dans la région de transition magnétique. 112

3.2.1 Analyse dans l'hypothèse d'un type unique d'impuretés magnétiques. 113

3.2.2 Analyse en termes d'impuretés magnétiques et presque magnétiques. 117

3.3 Discussion des propriétés de transport des alliages à base de nickel au voisinage de la transition magnétique. 119

3.3.1 Variation de la résistivité en fonction de la température dans les alliages concentrés 119

3.3.2 Influence des inhomogénéités magnétiques sur les propriétés de transport. 120

3.3.3 Estimation de la température caractéristique des impuretés presque magnétiques à partir de la variation de la résistivité avec la température. 121

3.3.4 Plusieurs types d'impuretés magnétiques contribuent-ils à la résistivité entre 4°K et 300°K ? 122

3.3.5 Effet d'un champ magnétique sur la diffusion des électrons par les inhomogénéités magnétiques. 126

V - 4. Conclusion. 126

Chapitre VI. Propriétés de transport et propriétés magnétiques dans les alliages concentrés à base de fer : cas des alliages $Fe_{1-c}Cr_c$. 128

VI - 1. Propriétés de transport et propriétés magnétiques des alliages $Fe_{1-c}Cr_c$. 129

1.1 Les propriétés physiques connues pour le système $Fe_{1-c}Cr_c$. 129

1.2 Données expérimentales nouvelles. 134

1.2.1 Résistivité électrique. 134

1.2.2 Propriétés magnétiques. 134

VI - 2.1 Les propriétés physiques caractéristiques d'un verre de spin, cas du système $Fe_{1-c}Au_c$. 135

2.2 Existence d'une structure magnétique particulière dans les alliages $Fe_{1-c}Cr_c$. 137

VI - 3. Conclusion. 145

Conclusion. 146

Bibliographie. 148

Table des matières. 155